



Universidad Carlos III de Madrid

Escuela Politécnica Superior

Grado de Ingeniería en Tecnologías Industriales

Trabajo Fin de Grado

Propiedades Ópticas del Niobato de Litio con Nanopartículas de Plata

Autor: Jaime López Sahuquillo

Tutora: Dra. Rosa María de la Cruz Fernández





AGRADECIMIENTOS

Primero quiero agradecer a la Dra Rosa María de la Cruz, directora de este proyecto, toda su ayuda, dedicación y paciencia a la hora de dirigir este proyecto. Siempre que lo he necesitado, y a pesar de las dificultades, ella ha estado allí para hacerme más fácil el camino con sus innumerables correcciones y apuntes, sin los cuales, este trabajo que se presenta, no sería ni una sombra de lo que es.

También quiero agradecer su colaboración al profesor Clement Kanyinda-Malu, por su ayuda con la bibliografía y sus comentarios sobre el programa *Mathematica*, los cuales me han sido de gran utilidad para la parte de resultados del trabajo, y al profesor Juan E. Muañoz Santiuste por ayudarme con la instalación del programa *Origin*.

A mis amigos, tanto del colegio como de la carrera, sin los cuales llegar hasta aquí hubiese sido imposible, especialmente a Carlos y Manuel por su ayuda en la instalación del programa *Mathematica*.

A mis padres, que me lo han dado todo.

Y por último a todos mis familiares por todo su cariño y apoyo, especialmente a mi abuelo por sus incansables clases de física y matemáticas que tanto disfruté.





ÍNDICE

ÍNDICE.....	5
1 INTRODUCCIÓN	8
1.1 Objetivos y motivación.....	8
1.2 Organización del proyecto.	10
2 NIOBATO DE LITIO: PROPIEDADES	12
2.1 Introducción	12
2.2 Características del Niobato de Litio y ferroelectricidad ^[11]	12
2.3 Índices de refracción	14
2.4 Conclusiones.....	16
3 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS	18
3.1 Introducción	18
3.2 Modelo de Drude ^[17,18]	19
3.3 Modelo de Drude-Lorentz ^[21]	23
4 TEORÍA EFECTIVA DE MAXWELL-GARNETT	27
4.1 Introducción	27
4.2 Propiedades ópticas de los composites ^[23]	27
5 PROPIEDADES ÓPTICAS: SCATTERING, ABSORCIÓN Y EXTINCIÓN.....	30
5.1 Introducción	30
5.2 Scattering, absorción y extinción ^[24]	30
5.3 Propiedades ópticas de las nanopartículas metálicas ^[5,6]	31
6 ESPECTROS DE EXTINCIÓN DEL COMPOSITE NIOBATO DE LITIO CON NANOPARTÍCULAS DE PLATA (MODELO DE DRUDE)	33
6.1 Introducción	33
6.2 Dependencia de los espectros de extinción del composite con la constante dieléctrica del niobato de litio.....	34
6.3 Dependencia de los espectros de extinción del composite con el radio de las nanopartículas de plata.....	37
6.4 Dependencia de los espectros de extinción del composite con el factor de llenado	42
6.5 Conclusiones.....	46



7	ESPECTROS DE EXTINCIÓN DEL COMPOSITE NIOBATO DE LITIO CON NANOPARTÍCULAS DE PLATA (MODELO DE DRUDE-LORENTZ).	48
7.1	Introducción	48
7.2	Dependencia de los espectros de extinción del composite con la función dieléctrica del niobato de litio.	49
7.3	Dependencia de los espectros de extinción del composite con el radio de las nanopartículas de plata.....	52
7.4	Dependencia de los espectros de extinción con el factor de llenado.....	56
7.5	Conclusiones.....	61
8	ESTUDIO DE LA CONDICIÓN DE METAMATERIAL DEL COMPOSITE NIOBATO DE LITIO CON NANOPARTÍCULAS DE PLATA.	63
8.1	Desarrollo matemático de la condición de metamaterial ^[4]	63
8.2	Discusión de la condición de metamaterial ^[26]	65
8.3	Conclusiones.....	66
9	CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO	68
10	PRESUPUESTO	70
11	ANEXOS	72
	Anexo A.	72
	Anexo B.	73
	Anexo C.	75
	Anexo D.	76
	Anexo E.....	77
12	BIBLIOGRAFÍA.....	78





1 INTRODUCCIÓN

1.1 Objetivos y motivación

El estudio de los **metamateriales ópticos** ha cobrado una gran relevancia durante este inicio de siglo, especialmente por sus aplicaciones en los campos de la óptica y el electromagnetismo, donde muestran propiedades nunca vistas con anterioridad.

El concepto de metamaterial fue concebido por vez primera por Viktor Veselago^[1]. Cuarenta años antes de que se desarrollara el primer metamaterial, Veselago teorizó sobre las posibles propiedades ópticas y electromagnéticas que tendría un material, si a este se le alteraran la permitividad eléctrica y electromagnética de forma simultánea. Llegó a la conclusión de que se producirían cambios en el índice de refracción, provocando que éste fuese incluso negativo, algo que ningún otro material presenta en la naturaleza. Además, mostrarían otras tres propiedades por entonces inusuales en cualquier otro material: propagación de ondas invertida, efecto Doppler invertido y radiación de Cherenkov inversa. Debido a la peculiaridad de sus propiedades, decidió denominarlos materiales zurdos (*left-handed materials*), en referencia a la “regla de la mano derecha” del electromagnetismo, que en estos materiales no se cumpliría.

Posteriormente en los trabajos de Pendry^[2] y Smith^[3] se verificó, de forma teórica y experimental, las teorías de Veselago sobre las propiedades de los metamateriales, lo que produjo un aumento de interés significativo por parte de la comunidad científica en estos materiales.



Figura 1.1 Ejemplo ilustrativo sobre cómo se comportaría un líquido con índice de refracción negativo (derecha) frente a un líquido con índice de refracción positivo (izquierda). (Fuente: <http://web.fmetsia.upm.es/denlia/smadruga/AL09.html>)

Si bien no hay una definición oficial de metamaterial, la más aceptada, es que son materiales sintetizados por el hombre con propiedades electromagnéticas que no se encuentran presentes en ningún material natural, tales como electromagnetismo artificial e índices de refracción negativos^[4]. Esta última característica es de fundamental importancia en el campo de la nano-óptica y constituye uno de los principales objetos de estudio de este trabajo.

Es importante destacar que los metamateriales, son materiales compuestos macroscópicos, lo que indica que están compuestos de más de un material, que a menudo suelen ser: una matriz o medio dieléctrico y un conjunto de nanopartículas discretas de un material conductor, dispersas en el medio dieléctrico.

Una vez introducido el contexto del estudio, se presenta el objetivo principal del trabajo, que consiste en estudiar la candidatura como metamaterial óptico del composite niobato de litio con nanopartículas de plata (Ag NPs).

Antes de finalizar este apartado, y aunque ya se analizarán con más detalle a lo largo del trabajo, se muestra la necesidad de describir brevemente ambos componentes del composite y sus propiedades.

El medio dieléctrico de nuestro composite es el niobato de litio. El niobato de litio es un compuesto cerámico transparente, caracterizado por ser un material ferroeléctrico, lo que le proporciona unas propiedades ópticas y electromagnéticas ideales para ser utilizado como matriz de nuestro composite.

Las nanopartículas que se encuentran inmersas (embutidas) en el niobato de litio son metálicas y, en concreto, serán de plata. Su carácter metálico, tiene una gran importancia en la respuesta óptica y electromagnética del metamaterial, ya que presentan el fenómeno de **plasmón superficial**. Se denomina plasmón superficial a la oscilación colectiva de los electrones de conducción excitados por el campo electromagnético de la luz^[5]. Los plasmones superficiales permiten amplificar, concentrar y manipular la luz a escala nanométrica, superando el límite de difracción de la óptica tradicional e incrementando la precisión y sensibilidad de los dispositivos



ópticos^[6]. Este concepto es de gran importancia, ya que es muy difícil obtener las mismas propiedades ópticas mediante otros procesos ópticos.

A continuación, en la sección siguiente, pasaremos a describir la organización y desarrollo de nuestro trabajo.

1.2 Organización del proyecto.

El trabajo que se presenta consta de un total de doce capítulos. A su vez, estos capítulos están agrupados en tres bloques. En el primer bloque, conformado por los capítulos del uno al cinco, se tratan los aspectos teóricos del estudio, presentando las características y propiedades del composite, además de los modelos matemáticos que se van a utilizar para el análisis del composite. En el segundo bloque de contenidos prácticos y resultados, formado por los capítulos del seis al nueve, en los que, en base a los conceptos teóricos desarrollados en el primer bloque, se va a determinar la condición de metamaterial del composite. El tercer bloque, que consta de los capítulos del diez al doce, comprende los apartados relacionados al presupuesto, los anexos y la bibliografía del trabajo.

A continuación, se detalla el contenido de cada uno de los doce capítulos que conforman el trabajo:

En el capítulo 2, se analiza uno de los dos materiales que forman el composite a estudiar, el niobato de litio. Se explicarán sus propiedades como material ferroeléctrico y la dependencia de su índice de refracción con el campo eléctrico externo y con la longitud de onda de la luz incidente (ecuaciones de Sellmeier), dependencia de gran importancia en nuestro estudio, ya que del índice de refracción dependerá el valor de la constante dieléctrica del LiNbO_3 .

En el capítulo 3, se analiza el otro material que forma el composite, las nanopartículas de plata. Se establecerán los modelos atómicos en los que se basa el estudio para determinar las propiedades ópticas y electrónicas de las inclusiones metálicas (modelo de Drude y Drude-Lorentz). También, se introducirá el concepto de plasmón, de máxima importancia, para la comprensión de la obtención de las condiciones de metamaterial.

En el capítulo 4, se introduce la teoría efectiva de Maxwell-Garnett, de la cual nos valdremos para promediar las funciones dieléctricas del LiNbO_3 , hallada como se ha explicado en el capítulo 2, mediante las ecuaciones de Sellmeier, y de las nanopartículas de plata, que se halla en base a los modelos de Drude y Drude-Lorentz como se establece en el capítulo 3.

En el capítulo 5, en el cual se finaliza la parte teórica del trabajo, se introducen las propiedades de la luz que tienen relevancia en nuestro estudio, que son, *extinción*, *scattering* y *absorción*. Además, se hace un análisis óptico del plasmón superficial, incluyendo la relación entre este y el concepto de extinción.

El capítulo 6, se centra en el estudio del coeficiente de absorción del composite en relación a los distintos parámetros de éste (constante dieléctrica del medio aislante [LiNbO_3], tamaño de las nanopartículas de plata y factor de empaquetamiento) basándose en el modelo de Drude.



El capítulo 7, muestra el mismo estudio sobre el coeficiente de absorción del composite en función a los mismos parámetros que se estudia en el capítulo 6, solo que esta vez basándose en el modelo de Drude-Lorentz.

El capítulo 8, presenta la discusión de la condición del composite niobato de litio con nanopartículas de plata como plausible metamaterial óptico.

El capítulo 9, presenta, a modo de resumen general del trabajo, las principales conclusiones obtenidas a partir de los resultados en los capítulos 6, 7 y 8.

El capítulo 10, muestra el coste total que supondría realizar el trabajo presentado.

El capítulo 11, formado por los anexos, que contienen los códigos de los programas en el software *Mathematica*, los cuales han sido necesarios para llevar a cabo la elaboración de todo el bloque de resultados.

El capítulo 12, presenta la bibliografía o lo que es lo mismo, el conjunto de referencias utilizadas en la redacción del Trabajo Fin de Grado.



2 NIOBATO DE LITIO: PROPIEDADES

2.1 Introducción

El niobato de litio (LiNbO_3) es un compuesto cerámico de origen sintético de gran importancia en la óptica no lineal. Fue sintetizado por primera vez en forma cristalina por Matthias y Remika en 1949^[7], aunque la primera descripción del compuesto se remonta a 1928^[8]. Sin embargo no es hasta 1965, fecha de creación del método de Czochralski^[9,10] para el crecimiento de cristales de gran tamaño, que empieza a tomar una mayor relevancia dado el descubrimiento de nuevas e interesantes propiedades acústicas, ópticas y eléctricas que dan lugar a importantes aplicaciones técnicas. Esto ha producido que hoy en día sea uno de los compuestos más estudiados en la óptica no lineal, dado a su gran potencial no solo en el ámbito científico, sino también en el tecnológico.

El propósito de este capítulo es presentar y explicar, a rasgos generales, las principales características de este dieléctrico, como su condición de material ferroeléctrico y uniaxial, y modelizar la función dieléctrica del compuesto en base a las ecuaciones de Sellmeier sobre los coeficientes de refracción.

2.2 Características del Niobato de Litio y ferroelectricidad^[11]

El LiNbO_3 o metaniobato de litio, en su estado puro, es a temperatura ambiente un sólido incoloro y transparente en el espectro visible. La mayor parte de sus propiedades físicas surgen en relación a su estructura cristalina trigonal constituida por octaedros de oxígeno, similar a la estructura de perovskita o pseudoperovskita^[12], que presentan otros óxidos dobles como el BaTiO_3 , SrTiO_3 , KNbO_3 ...etc. Sin embargo, muchas de estas propiedades vienen definidas por su composición química, pues el crecimiento de cristales homogéneos condiciona una falta de estequiometría de partida.



Se trata de un material **ferroeléctrico**, a temperaturas inferiores a la temperatura de Curie ($1050-1200^{\circ}\text{C}$)^[13]. La ferroelectricidad es un fenómeno electrónico, propio de algunos materiales, que consiste en la aparición de un momento dipolar intrínseco en ausencia de un campo externo aplicado, al que se llama polarización espontánea. La estructura cristalina del material es ligeramente distinta entre una y otra fase. Se describen, a continuación, ambas estructuras, teniendo en cuenta que se parte de un cristal estequiométrico, es decir, que la relación entre los átomos presentes en el cristal concuerda exactamente con la proporción de la fórmula del LiNbO_3 .

- **En la fase paraeléctrica**, que es la propia del compuesto en ausencia de campo eléctrico, el cristal tiene una estructura propia del grupo espacial romboédrico (trigonal) $R3C$, y del grupo de simetría puntual $3m$ ($D3d$), caracterizado por la presencia de centro de inversión. Como se ha indicado al inicio del apartado, los átomos de la red se organizan siguiendo una estructura parecida a la tipo perovskita, constituida por octaedros, ligeramente deformados, que corresponden a los átomos de oxígeno, que comparten caras adyacentes, y en cuyo interior se alojan los átomos de niobio. Por otro lado, los átomos de litio se sitúan en el centro de triángulos, producidos por átomos de oxígeno comunes a dos octaedros desocupados. Se muestra un esquema de la estructura en la figura 2.1(a).

- **La fase ferroeléctrica** del cristal muestra una menor simetría con respecto a la fase paraeléctrica. La estructura es muy similar a la de la fase anterior, ya que continúa siendo trigonal, lo que confiere al material la estructura correspondiente al grupo espacial $R3C$ y el grupo puntual $3m$ ($C3v$); sin embargo, no va a presentar centro de simetría, dando lugar a que el cristal tenga propiedades completamente diferentes que las que caracterizan la fase paraeléctrica. La estructura del cristal es similar a la de la fase paraeléctrica, se mantienen los octaedros formados por los átomos de oxígeno; sin embargo, los átomos de niobio y de litio se encuentran desplazados a lo largo del eje c , como se presenta en la Figura 2.1(b): el niobio muestra un desplazamiento con respecto al centro del octaedro, y los átomos de litio pasan a ocupar su posición dentro de otro octaedro, aunque presentando al igual que el niobio un desplazamiento de su centro. Como se produce un desplazamiento de ambos cationes en la misma dirección, se origina un campo de polarización eléctrica neta en el interior del material, en la dirección del eje c , tomando como positivo la dirección de desplazamiento de los cationes. Esta polarización, de carácter espontáneo, es la que otorga al cristal el carácter ferroeléctrico. Es posible producir una inversión en el sentido de la polarización si se aplica un campo eléctrico externo a temperaturas próximas a la de Curie. Al invertir el sentido de la polarización, se produce a su vez una deformación de la red de átomos de oxígeno: los triángulos que contienen a los átomos de litio durante la fase paraeléctrica sufren una contracción.

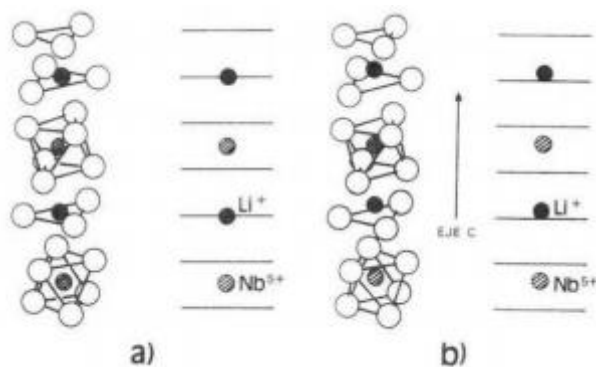


Fig. 2.1 Estructura cristalina presente en el LiNbO_3 durante la fase paraeléctrica (a) y en la fase ferroeléctrica (b) (**Fuente:** Ref. 11).

Es entonces, la falta de simetría de la fase ferroeléctrica la que va a dotar al niobato de litio de unos coeficientes fotorrefractivos, electroópticos, piezoópticos, acustoópticos, fotovoltaicos y susceptibilidades eléctricas no lineales poco comunes, haciendo así del LiNbO_3 un material de gran importancia en la óptica no lineal.

En concreto, de todas estas propiedades adquiridas por el compuesto en fase ferroeléctrica, las que tienen una mayor importancia en nuestro estudio son aquellas que modifican los índices de refracción del material modificando, en consecuencia, la constante dieléctrica.

2.3 Índices de refracción

El niobato de litio es un material anisotrópico, esto significa que el valor de los índices de refracción depende de la dirección de los ejes del cristal^[14].

Debido a la simetría uniaxial del LiNbO_3 , los índices de refracción del niobato de litio se encuentran asociados a los ejes como se indica a continuación: “x” e “y” corresponden a $n_x=n_y=n_o$ y “z” a $n_z=n_e$, siendo, respectivamente, n_o y n_e , los índices de refracción ordinario y extraordinario, tal como muestra la figura 2.2.

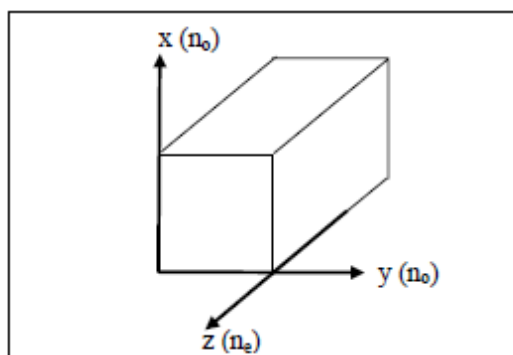


Fig 2.2 Orientación de los ejes e índices de refracción (**Fuente:** Ref. 15).



2.3.1 Dependencia del índice de refracción con el campo eléctrico \vec{E}

Los índices de refracción del Niobato de Litio pueden variar debido a la ya comentada falta de centro de inversión el material. A esta propiedad óptica se la conoce como **efecto electroóptico** o **efecto Pockels**^[15] que consiste en la variación de los índices de refracción (n_0 y n_e) bajo la acción de un campo eléctrico \vec{E} . Dicha variación dependerá de la magnitud del campo eléctrico \vec{E} , y de la orientación del cristal y del campo eléctrico. Esta variación del índice de refracción se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta(1/n^2)_{ij} = \sum_k r_{ij} E_k \quad (\text{Ec.2.1})$$

siendo n el índice de refracción medio, r_{ij} los coeficientes del tensor electroóptico y E el valor del campo eléctrico.

2.3.2 Dependencia del índice de refracción con la longitud de onda incidente (Ecs. Sellmeier)^[16]

Una vez determinado la dependencia de los índices de refracción en el niobato de litio con la aplicación de un campo eléctrico externo, se procede al desarrollo de las ecuaciones de Sellmeier, las cuales describen la dependencia del índice de refracción, ordinario y extraordinario, con la longitud de onda del haz de luz incidente. Las dependencias son las siguientes:

$$n_e^2 = A_e + \frac{B_e}{D_e + \lambda^2} + C_e^2 \quad (\text{Ec.2.2})$$

$$n_0^2 = A_0 + \frac{B_0}{D_0 + \lambda^2} + C_0^2 \quad (\text{Ec.2.3})$$

donde los valores de las constantes de material (LiNbO_3) son:

$A_0 = 4'9048$	$B_0 = 0'11768$	$C_0 = 0'027169$	$D_0 = 0'04750$
$A_e = 4'582$	$B_e = -0'099169$	$C_e = 0'02195$	$D_e = 0'044432$

y donde λ es la longitud de onda de la luz incidente.

A continuación, se muestra la gráfica donde se compara el valor de los índices de refracción en función de la longitud de onda de la luz incidente.

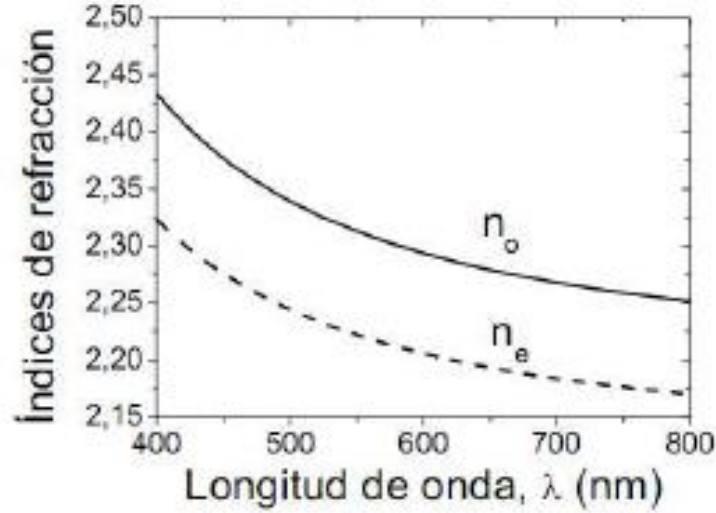


Fig 2.3 Índices de refracción ordinario (n_o) y extraordinario (n_e) en función de la longitud de onda de la luz incidente (Fuente: Propia).

2.4 Conclusiones

Como se ha comentado a lo largo del capítulo, el índice de refracción del niobato de litio va a tener un efecto directo en la función dieléctrica de éste. La relación entre el índice de refracción y la función dieléctrica viene dada por la siguiente ecuación,

$$\varepsilon_e = n_{av}^2 \quad (\text{Ec.2.4})$$

siendo ε_e la función dieléctrica del niobato de litio, donde se ha realizado una aproximación en el índice de refracción promedio del LiNbO_3 :

$$n_{av} = \frac{2n_o + n_e}{3} \quad (\text{Ec.2.5})$$

Así pues, se puede concluir que el niobato de litio es un material que en fase ferroeléctrica tiene simetría uniaxial y carece de centro de inversión, por lo que los índices de refracción dependen de la dirección de los ejes del cristal. Además estos índices de refracción varían con la presencia



de un campo eléctrico externo y con la presencia de una radiación electromagnética como es la luz.

Por último es importante mencionar que el índice de refracción promedio " n_{av} ", entre el índice de refracción ordinario " n_o " y el índice de refracción extraordinario " n_e ", es una aproximación que hemos tomado y tiene validez debido a que en la región fuera del borde de absorción del niobato, la diferencia entre estos dos índices de refracción está en el rango del 4 al 6 % de diferencia.



3 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

3.1 Introducción

Cuando la luz incide sobre una nanopartícula metálica produce un campo eléctrico que provoca el movimiento de los electrones de conducción hacia la superficie de la nanopartícula, de tal forma que a un lado de la superficie metálica se acumula carga positiva y en el otro carga negativa. Esta diferencia de potencial produce, a su vez, un campo eléctrico debido al dipolo inducido, que se va a oponer al campo eléctrico generado por las ondas electromagnéticas de la luz, forzando a los electrones de conducción a volver a su estado de equilibrio. Estos dos campos eléctricos en oposición, dan lugar a una oscilación de los electrones de conducción, formando así un **plasmón superficial**^[5].

El plasmón superficial es similar a un oscilador lineal, en el que la constante de restitución viene determinada por la separación de los electrones de la posición de equilibrio, la frecuencia de oscilación, a la que se llama **frecuencia plasmónica**, determinada por la frecuencia de la fuerza externa, y la amplitud y fase determinadas por la fuerza externa y los parámetros del oscilador. Además, en esta oscilación, también se encuentra cierto grado de amortiguamiento, producido por los núcleos iónicos y la superficie de las nanopartículas. En la figura siguiente se muestra el esquema de un plasmón superficial.

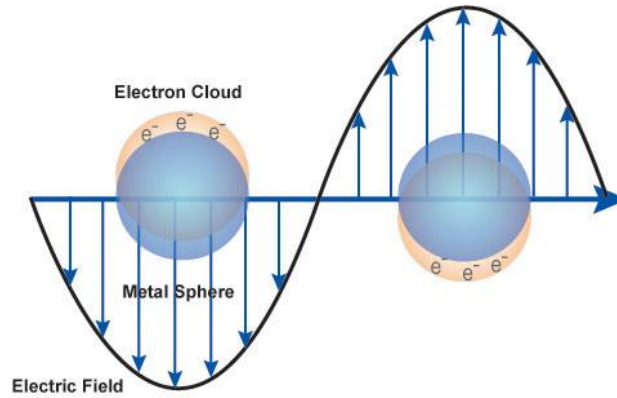


Fig 3.1 Representación esquemática del funcionamiento (origen) de un plasmón superficial en una nanopartícula ante la radiación electromagnética (**Fuente:** Ref. 5)

Además, la condición de resonancia del plasmón viene determinada por la siguiente ecuación,

$$\varepsilon_{NP} = -2 \varepsilon_m \quad (\text{Ec.3.1})$$

donde ε_{NP} es la parte real de la constante dieléctrica de las nanopartículas metálicas y ε_m la constante dieléctrica del medio aislante en el que se encuentran sumergidas^[5].

Para que esta condición se produzca es necesario que las nanopartículas tenga forma completamente esférica y que el radio de las mismas sea de menor tamaño que la longitud de onda de la radiación electromagnética incidente. En caso de otras geometrías de las nanopartículas, la ecuación 3.1 se ve modificada por otros factores numéricos^[5].

3.2 Modelo de Drude^[17,18]

En 1887 J.J. Thompson descubrió el electrón y sugirió una teoría de cómo se producía la conducción en los metales. Tres años después, en 1890, P. Drude aplicó, con gran éxito, la teoría de la cinética de gases para explicar la conducción de los metales, considerando a éstos como un gas de electrones. En la figura siguiente se muestra el esquema de un átomo aislado y de un conjunto de átomos según el modelo de Drude de conducción de electrones libres.

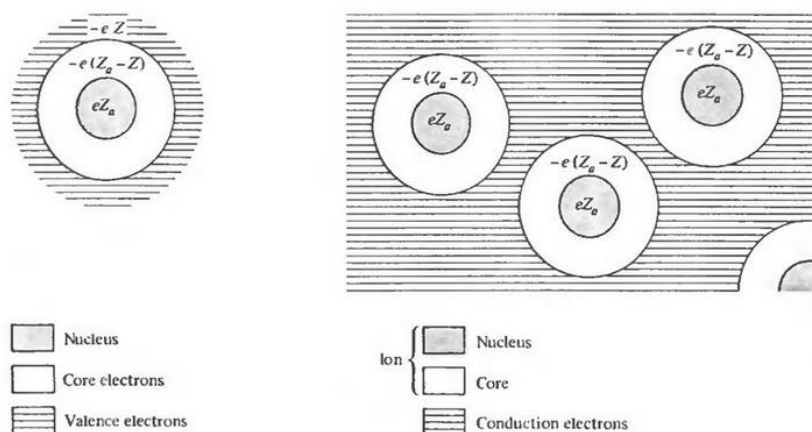


Fig. 3.2 A la izquierda se representa la figura esquemática de un átomo aislado. A la derecha se representa un conjunto de átomos metálicos sumergidos en un gas de electrones tal y como asume el Modelo de Drude (**Fuente:** Ref. 17).

Para elaborar su teoría, Drude asume que en un átomo metálico, la carga positiva se encuentra formando el núcleo, cuya carga es eZ_a (siendo $e = 1.6 \times 10^{-19}$ culombios y Z_a el número atómico del metal). En torno al núcleo se sitúan los electrones con una carga total de $-eZ_a$ culombios, una parte de ellos, denominada electrones de conducción, está débilmente ligada al núcleo y se mueve con gran libertad, representando una carga total de $-eZ$ culombios, los restantes son los electrones más cercanos y fuertemente ligados al núcleo, su carga total es de $-e(Z_a - Z)$ culombios y debido a su fuerte acoplamiento con el núcleo apenas participan en las reacciones químicas.

Cuando más de un átomo metálico se une para formar un metal, los electrones de las capas más internas permanecen unidos al núcleo formando el ión metálico y los electrones de conducción, se esparcen por todo el metal pudiéndose alejar de su núcleo de origen, de forma análoga a lo que ocurre en una nube de gas.

Como se ha mencionado, Drude basó su teoría de conducción de los metales en la teoría cinética de gases. Sin embargo, para formular su teoría, Drude introdujo cuatro hipótesis que se comentan a continuación:

- 1) **Se desprecian las interacciones electromagnéticas electrón-electrón y electrón-ión que se producen entre las colisiones.** Cuando se aplica un campo electromagnético externo sobre el metal, los electrones se mueven en función de este campo; sin embargo, se desprecian los campos producidos por los otros electrones e iones sobre éstos, dado la complejidad de cálculo que supondría. Si bien despreciar las interacciones electrón-electrón da en muchos casos resultados satisfactorios, despreciar la interacción electrón-ión debe evitarse si se quiere llegar a una correcta comprensión cualitativa del comportamiento metálico.



- 2) Las colisiones son eventos instantáneos que alteran abruptamente la velocidad de un electrón, siendo más importantes las colisiones entre electrón con ión positivo que las colisiones entre electrón-electrón.
- 3) Un electrón experimenta una colisión con una probabilidad por unidad de tiempo igual a $1/\tau$, siendo τ el llamado “tiempo de relajación”, “tiempo de colisión” o “tiempo libre medio”. Por tanto, un electrón dado, en promedio, viaja en un tiempo τ entre una colisión y la siguiente. Además, este tiempo se considera independiente de la posición y velocidad del electrón.
- 4) Se supone que los electrones alcanzan el equilibrio térmico con sus alrededores a través de las colisiones. Estas colisiones mantienen el equilibrio termodinámico local de la siguiente forma: Inmediatamente después de una colisión, el electrón sale dispersado aleatoriamente y con velocidad apropiada a la temperatura próxima al lugar donde ha ocurrido la colisión.

Una vez que se ha explicado el modelo de Drude para la conducción de los electrones en metales, pasaremos a describir brevemente las propiedades ópticas de estos metales.

La respuesta óptica de los metales nobles se describe mediante una función dieléctrica compleja que es dependiente de la frecuencia ($\varepsilon(\omega)$) y que relaciona entre sí los valores del campo eléctrico \mathbf{E} y el vector desplazamiento \mathbf{D} ; es decir $\mathbf{D} = \varepsilon(\omega) \mathbf{E}$. Las medidas experimentales de las propiedades ópticas de, por ejemplo, plata y oro se encuentran ampliamente recogidas en la literatura^[19]. Uno de los principales mecanismos que contribuyen a la función dieléctrica en metales se describe mediante la contribución de Drude, donde se tiene en cuenta la respuesta rápida de los electrones de conducción, que pueden moverse cuasi-libremente en el material volumétrico cuando experimentan la excitación de un campo electromagnético externo ; así, se tiene

$$\varepsilon_{Drude}(\omega) = \varepsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \omega\gamma i} \quad (Ec.3.2)$$

En la ecuación anterior, ω_p (frecuencia de plasma del metal) corresponde a la autoenergía de las oscilaciones electrónicas, γ (frecuencia de colisión) refleja el amortiguamiento experimentado por los electrones cuando se mueven en el seno del material y ε_{∞} tiene en cuenta la polarización residual debido a los iones positivos. La frecuencia de plasma se define como $\omega_p = \sqrt{4\pi n e^2 / m_e}$ donde n , e , m_e son, respectivamente, la densidad de los electrones libres, la carga del electrón y la masa efectiva de electrones. En nuestro caso, como estudiaremos nanopartículas metálicas, habrá que introducir un factor dependiente del tamaño en la constante de amortiguamiento; así, se tendrá

$$\gamma = \gamma_0 + A \frac{v_F}{R} \quad (Ec.3.3)$$



donde γ_0 describe la amortiguación producida debido a la dispersión de los electrones en oscilación con los núcleos iónicos, siendo $\gamma_0 = v_F / l_\infty$, siendo v_F (velocidad de Fermi) la velocidad de conducción de los electrones de conducción y siendo l_∞ el camino libre medio de los electrones en el metal. Este término (γ_0 depende exclusivamente de la naturaleza del metal y su estructura).

El segundo término ($A \frac{v_F}{R}$) corresponde a la dispersión de los electrones de oscilación con la superficie de la partícula. A es una constante dependiente del material que tiene en cuenta las características de la dispersión en la superficie, v_F al igual que en el término anterior es la velocidad de Fermi, y R es el radio de las nanopartículas de plata.

Así, este término γ va a depender únicamente de la naturaleza del material y del tamaño de las nanopartícula metálicas, esta dependencia con el tamaño quedará reflejada en los siguientes capítulos (6 y 7) donde se apreciará como una modificación en el radio afectará en el espectro de extinción del composite ante una radiación electromagnética.

A continuación, mostramos las partes real e imaginaria de la función dieléctrica de nanopartículas de plata con radio $R = 50$ nm, a modo de ejemplo, dentro del marco del modelo de Drude.

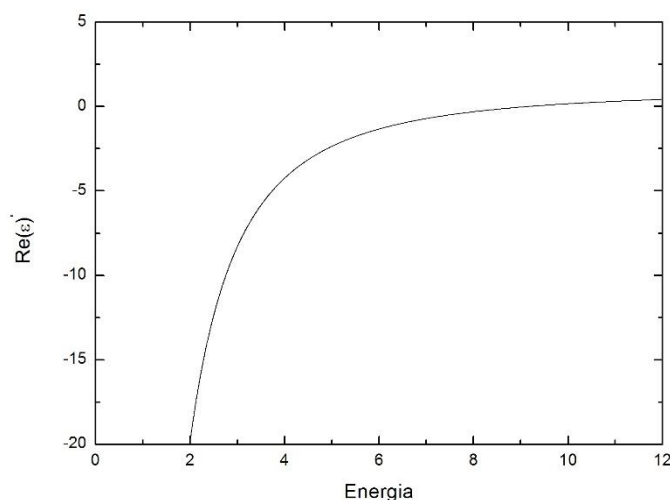


Fig 3.3 Parte real de la permitividad dieléctrica de las NP Ag en función de la energía (**Fuente:** Propia).

En la figura 3.3 para energías menores a 2 eV, la parte real de la función dieléctrica de la plata tiende hacia valores muy negativos, llegando a valores del orden de -10^4 para energías cercanas a los 0 eV. Sin embargo según se aproxima a los 2 eV, el valor de la constante dieléctrica aumenta drásticamente, hasta que en torno a los 9 eV el valor pasa a ser positivo. Esta energía es próxima al valor de la frecuencia del plasmón (≈ 9 eV $\rightarrow 74000$ cm $^{-1}$).

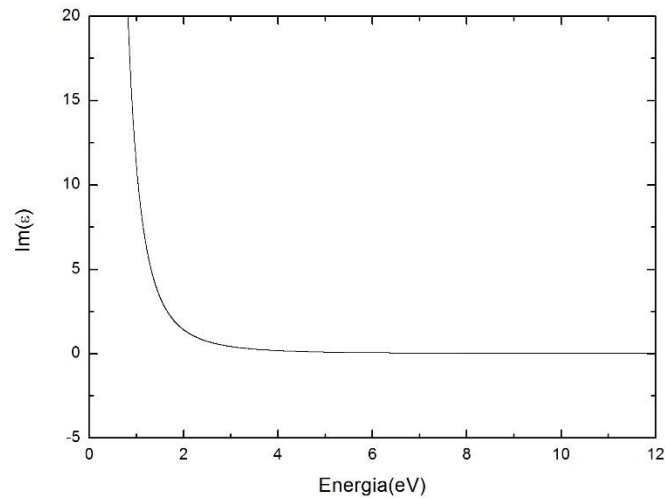


Fig 3.4 Parte imaginaria de la permitividad dieléctrica de las NP Ag en función de la energía (**Fuente:** Propia)

En la figura 3.4, se observa una pérdida óptica prácticamente nula en una región amplia de energía, dado que la parte imaginaria de la función dieléctrica de la plata es aproximadamente cero para valores superiores a los 3 eV.

Para la elaboración de ambas gráficas se han dado los siguientes valores correspondientes a las características de las nanopartículas de plata^[20]:

Parámetro	Valor	Unidades
ϵ_{∞}	1	-
ω_p	73960'635	cm ⁻¹
γ_0	169'3755	cm ⁻¹
A	1	-
v_F	1'39*10 ⁸	cm/s
R	50*10 ⁻⁷	cm

Tabla 3.1: Constantes físicas utilizadas en el ejemplo numérico (modelo de Drude) (**Fuente:** Propia).

3.3 Modelo de Drude-Lorentz^[21]

En 1909, Hendrik A. Lorentz desarrolló aún más el modelo inicial propuesto por P. Drude, dando lugar a lo que se conoce como el modelo de Drude-Lorentz.

Básicamente, la aportación de Lorentz consistió en añadir un nuevo término a la ecuación de la función dieléctrica ideada por Drude. Este nuevo término tiene en cuenta las transiciones interbanda, que se producen cuando un fotón incidente tiene la energía suficiente para excitar a los electrones más ligados a los iones, de tal forma, que éstos superen el *gap* de energía y promocionen a la banda de conducción del metal.

A continuación, se muestra la ecuación de Drude con el término de Lorentz:

$$\varepsilon_{\text{Lorentz}}(\omega) = \varepsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \omega\gamma i} - \frac{g\omega_L^2}{\omega_L^2 - \omega^2 - \omega\Gamma_L i} \quad (\text{Ec.3.4})$$

En la ecuación 3.4, ω_L es la frecuencia del plasmón para los electrones de valencia, Γ_L es la frecuencia de amortiguamiento para los electrones de valencia y g es el parámetro que mide la contribución de la transición interbanda de la función dieléctrica, mientras que la definición de los dos primeros sumando en la ecuación 3.4 es la misma que la dada en la sección del modelo de Drude.

En general, se pueden añadir múltiples términos lorentzianos para la descripción de las diferentes transiciones interbanda que se producen en los metales nobles y, así, dar una mejor aproximación a los datos experimentales^[22]; sin embargo, para nuestro caso con un solo término será suficiente.

En las figuras siguientes se muestran las partes real e imaginaria de la función dieléctrica para nanopartículas de plata con radio $R = 50 \text{ nm}$, a modo de ejemplo, en el marco del modelo de Drude-Lorentz.

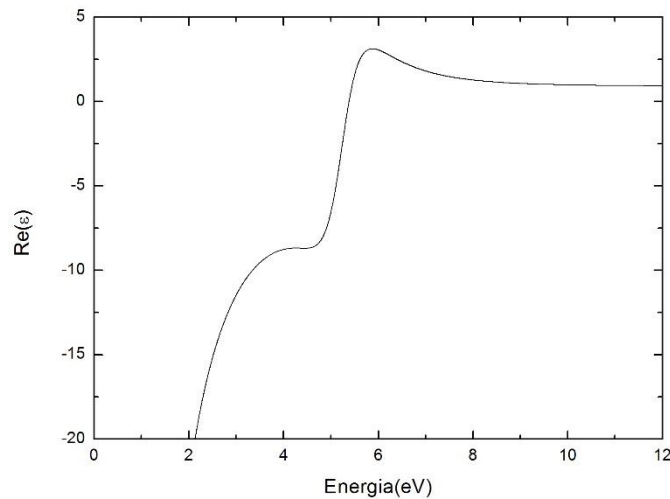


Fig 3.5 Parte real de la permitividad dieléctrica de las NP Ag en función de la energía (**Fuente: Propia**).

En la figura 3.5, se observa una tendencia similar a la de la figura 3.3 (parte real de la permitividad dieléctrica según el modelo de Drude) para energías inferiores a 2 eV; sin embargo, el rango de energía en el que la función dieléctrica tiene un valor negativo, es más estrecho y no presenta un crecimiento estricto como sí sucede en la fig 3.3.

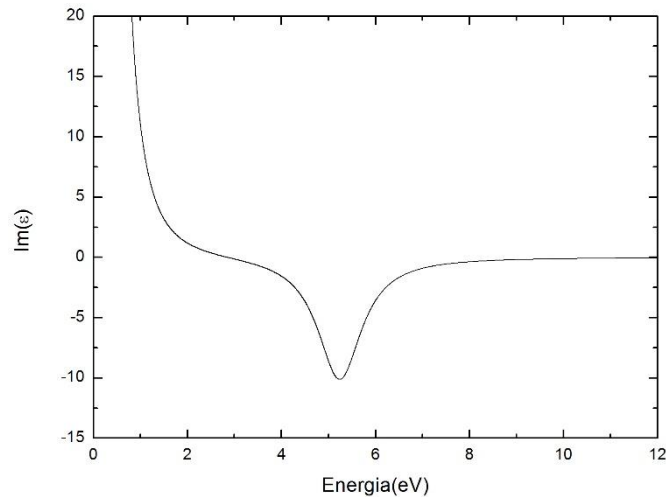


Fig 3.6 Parte imaginaria de la permitividad dieléctrica de las NP Ag en función de la energía (**Fuente:** Propia)

La fig. 3.6 muestra una representación similar a la de la fig. 3.4, con la notable diferencia de que hay un rango de energía (entre los 4 y 6,5 eV) en el que la parte imaginaria presenta un mínimo con valores mucho más negativos, que los que presenta la misma gráfica para el modelo de Drude.

Para la elaboración de ambas gráficas se han dado los siguientes valores correspondientes a las características de las nanopartículas de plata:



Parámetro	Valor	Unidades
ϵ_{∞}	1	-
ω_p	73960'635	cm ⁻¹
γ_0	169'3755	cm ⁻¹
A	1	-
v_F	1'39*10 ⁸	cm/s
R	50*10 ⁻⁷	cm
ω_L	42505'185	cm ⁻¹
Γ_L	9194'67	cm ⁻¹
g	2'2	-

Tabla 3.2 Constantes físicas utilizadas en el modelo de Drude-Lorentz (**Fuente:** Propia)



4 TEORÍA EFECTIVA DE MAXWELL-GARNETT

4.1 Introducción

En el caso del composite que nos ocupa, niobato de litio con nanopartículas de plata, si se quiere conocer de forma cuantitativa sus propiedades eléctricas y en definitiva, su función dieléctrica, surge la necesidad de analizar las dos partes que forman el composite de forma conjunta.

Las partículas conductoras en un medio aislante transparente forman un medio ópticamente heterogéneo, y para determinar las propiedades ópticas del material va a ser necesario calcular la función dieléctrica media de esas inhomogeneidades introduciendo un modelo apropiado para el composite. La teoría efectiva de Maxwell-Garnett resulta ser una muy buena aproximación cuando se trata de determinar el comportamiento óptico de cristales dieléctricos con inclusiones cuando la concentración de éstas es pequeña.

4.2 Propiedades ópticas de los composites^[23]

El coeficiente de absorción α_{comp} de un composite formado por un medio aislante con incrustaciones esféricas metálicas cumple la siguiente relación:

$$\alpha_{comp} = f \alpha$$

(Ec.4.1)

donde f y α son, respectivamente, la fracción de volumen y el coeficiente de absorción de las inclusiones metálicas. α se define como la parte imaginaria de la función dieléctrica $\varepsilon(\omega)$ de las nanopartículas metálicas. Sin embargo, para tener una mayor precisión, nuestra función dieléctrica tiene que estar caracterizada por la función dieléctrica de las inclusiones metálicas



ε_2 , sumergidas en el medio aislante de función dieléctrica ε_1 . Se asumirá que el tamaño de las partículas metálicas es menor que la longitud de onda de la luz incidente, de tal forma que incluso para los campos electromagnéticos los resultados obtenidos en electrostática proporcionen una buena aproximación. El resultado es una función dieléctrica promedio, que depende del comportamiento espectral ε_1 y ε_2 , la fracción de volumen y la forma geométrica de los constituyentes del composite.

La función dieléctrica media ε_{ef} del composite se obtiene mediante la suma de todos los campos locales dentro del medio heterogéneo. Para realizar el cálculo, primero se debe asumir que la distribución de inclusiones esféricas es homogénea a lo largo del medio, también es preciso considerar que el campo es homogéneo en el interior de las esferas. Estas esferas son partículas absorbentes con una función dieléctrica compleja ε_2 y el medio en el que se encuentran incluidas, es un aislante no absorbente de función dieléctrica real ε_1 . Por último, es necesario asumir que ε_2 tiene el mismo valor para todas las esferas, bien porque se asume que todas tienen el mismo radio o bien porque el estado de energía no depende del tamaño.

La fracción de volumen f_1 y f_2 ocupada por cada uno de los dos constituyentes en relación con el volumen total del composite viene dada por la siguiente expresión:

$$f_{1,2} = \frac{V_{1,2}}{V_1 + V_2} \quad (Ec.4.2)$$

con $f_1 + f_2 = 1$.

El campo E_1 , correspondiente al campo en el interior del aislante, es una superposición del campo E_0 y los campos del dipolo creado por las esferas conductoras. El campo E_2 , correspondiente al campo en el interior de las esferas metálicas, es una superposición del campo E_1 y el campo de depolarización en la superficie esférica.

A continuación, se muestra la relación entre los campos involucrados dentro del composite:

$$E_{ef} = f_2 E_2 + (1 - f_2) E_1 \quad (Ec.4.3)$$

En la figura siguiente se muestra el esquema del composite con un campo eléctrico externo E_0 , los campos E_1 (interior del aislante), E_2 (interior de las inclusiones) y E_{ef} (E_{av}) (campo eléctrico promedio en el composite).

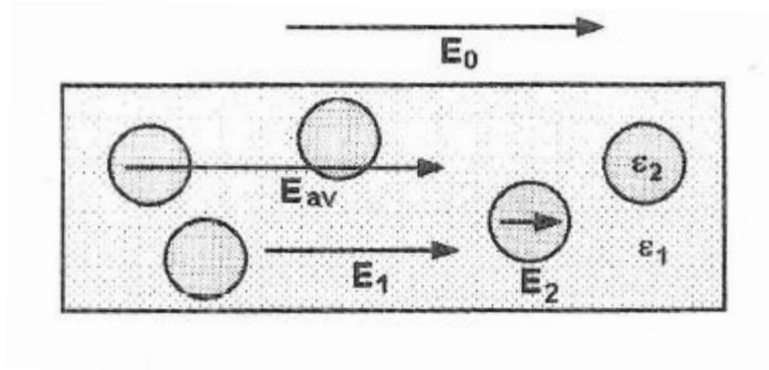


Fig.4.1 Medio efectivo con una función dieléctrica efectiva $\epsilon_{av}=\epsilon_{ef}$, formado por esferas conductoras de función dieléctrica ϵ_2 incluidas en un medio con función dieléctrica ϵ_1 . E_0 , E_1 , E_2 y E_{ef} son respectivamente, el campo eléctrico externo, el campo eléctrico en el medio huésped y en el interior de las nanopartículas, y el campo efectivo ejercido sobre el composite (**Fuente:** Ref. 23)

Una vez descritos los diferentes parámetros que intervienen en el cálculo de la función dieléctrica efectiva del composite, se muestra la ecuación de la misma:

$$\epsilon_{ef} = \frac{\epsilon_2(1 + 2 \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1})}{1 - f(\frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1})}$$

(Ec.4.4)

donde todos los parámetros que figuran en la ecuación 4.4 ya han sido descritos anteriormente.



5 PROPIEDADES ÓPTICAS: SCATTERING, ABSORCIÓN Y EXTINCIÓN

5.1 Introducción

En el capítulo anterior, se ha mostrado cómo realizar el cálculo de la función dieléctrica del composite (niobato de litio con nanopartículas de plata) mediante la teoría efectiva de Maxwell-Garnett. En este capítulo se analiza cómo afecta esta función dieléctrica a las principales propiedades ópticas del composite, absorción, *scattering* y extinción, que son en definitiva el principal objetivo de este trabajo.

Antes de relacionar las tres propiedades ópticas nombradas con el material y la función dieléctrica, se van a explicar brevemente las tres y la relación existente entre ellas.

5.2 *Scattering, absorción y extinción*^[24]

Pocas veces observamos la luz directamente desde su fuente. La mayoría de las veces, la luz que recibimos es de carácter indirecto, mirando a un árbol, a una casa o incluso al cielo, la luz que recibimos de ellos no es la proveniente de la fuente original, el sol en la mayoría de los casos, sino que es una luz, reflejada por ese objeto observado, proveniente del sol. A este fenómeno se le llama *scattering* y consiste en la dispersión de la luz al interactuar con otro medio material, cambiando la dirección del haz de luz incidente. Es este el motivo por el que de la mano del concepto de *scattering* siempre va unido el concepto de absorción. La absorción es el fenómeno que se produce cuando la luz interactúa con un medio material y éste absorbe determinadas longitudes de onda del haz de luz incidente.

Es importante nombrar el concepto de extinción, que está ligado al concepto de *scattering* y al de absorción. La extinción no es más que la suma de los fenómenos de *scattering* y absorción y

representa el total de energía perdida por la luz al encontrarse con un medio material en su trayectoria; es decir:

$$\text{Extinción} = \text{Scattering} + \text{Absorción}$$

(Ec.5.1)

En la sección siguiente se explicarán estos conceptos con más detalles y la figura siguiente representa el esquema del proceso de extinción.

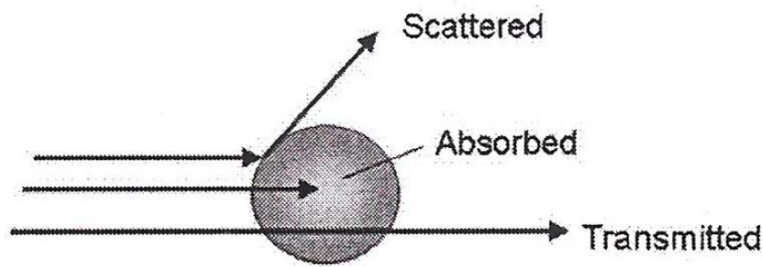


Fig.5.1 Esquema que ejemplifica los fenómenos de scattering y absorción de la luz incidente sobre una nanopartícula (**Fuente:** Ref. 5).

5.3 Propiedades ópticas de las nanopartículas metálicas^[5,6]

Ya se ha explicado en diversas ocasiones el concepto de plasmón superficial, que es un fenómeno electrónico que confiere a las partículas metálicas propiedades electrónicas y ópticas inusuales en cualquier otro material. Sin embargo, si bien se ha dado una explicación de este fenómeno desde un punto de vista electrónico, todavía no se ha hablado de sus implicaciones ópticas.

No es posible observar directamente el movimiento de los electrones para así poder determinar su amplitud de oscilación, por lo que debemos determinarla de forma indirecta mediante el cálculo de la extinción asociada a la oscilación electrónica. La luz que incide en las nanopartículas excita a los electrones, dando lugar a los plasmones superficiales y debido a la ley de la conservación de la energía, esto va a suponer una pérdida de energía en la luz irradiada, fenómeno que conocemos como extinción. Cuanto mayor es la oscilación electrónica mayor será la extinción, por lo que el espectro de extinción, permite determinar la excitación de los plasmones superficiales (es importante añadir que en el caso que nos ocupa, el tamaño de las nanopartículas es pequeño en relación a la longitud de onda, por lo que la extinción se debe principalmente al fenómeno de absorción^[24]).

Para el cálculo de la extinción producido por el plasmón surge la necesidad de explicar el concepto de sección de eficaz.

La **sección eficaz** puede hacer referencia a cada uno de los tres procesos ópticos que venimos hablando a lo largo de este capítulo, *scattering*, *absorción* y *extinción*. La **sección eficaz de scattering**, hace referencia a la sección geométrica que tendría una partícula en la que se produjese un *scattering* ideal (lo que implica que todo fotón que llega a su superficie es

dispersado), cuya eficiencia total fuese igual a la de la partícula real. De forma homóloga la **sección eficaz de absorción** es la sección geométrica que tendría una partícula en la que se produjese una absorción ideal (todo fotón que llega a la superficie es absorbido), para que la eficiencia total de la absorción fuese igual que la de la partícula real. Por último, el concepto de **sección eficaz de extinción** que al igual en los dos conceptos anteriores, representa la eficiencia de la partícula para captar electrones de un haz de luz incidente (tanto por absorción como por dispersión).

Una vez definida la sección eficaz, los coeficientes de cada una de las tres propiedades se hallan simplemente dividiendo la sección eficaz entre el volumen de la nanopartícula. Dado a que la extinción engloba los fenómenos de *scattering* y absorción, solo vamos a definir el coeficiente de extinción. A continuación, se presenta la expresión del coeficiente de extinción, que relaciona el valor del coeficiente de extinción con la permitividad dieléctrica efectiva del composite^[5].

$$\alpha = \frac{8.88 \times 10^7}{\lambda} \sqrt{-\varepsilon'_{ef} + \sqrt{\varepsilon'^2_{ef} + \varepsilon''^2_{ef}}}$$

(Ec.5.2)

donde ε'_{ef} es la parte real de la función dieléctrica efectiva y ε''_{ef} es la parte imaginaria de la función dieléctrica efectiva y λ es la longitud de onda de la luz incidente. En la ecuación anterior, la parte real de la permitividad efectiva ε'_{av} esta asociada a la refracción, mientras que la parte imaginaria ε''_{av} está asociada a la absorción.

Por último, para determinar el valor de la extinción se multiplica el coeficiente de extinción por el tamaño de la nanopartícula, obteniendo así un valor adimensional.

$$Extinción = \alpha r$$

(Ec.5.3)

siendo r el radio de la nanopartícula, tal como se definió en otros trabajos de investigación^[25].

En la figura siguiente se representa la sección real y la sección eficaz de una partícula genérica.

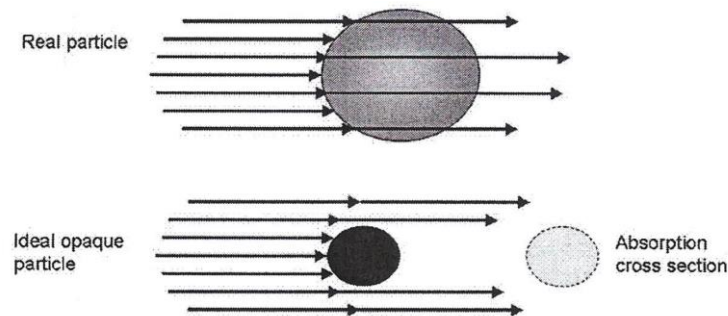


Fig. 5.2 Sección de la partícula real (arriba) junto a su sección eficaz (abajo) (Fuente: Ref. 5).



6 ESPECTROS DE EXTINCIÓN DEL COMPOSITE NIOBATO DE LITIO CON NANOPARTÍCULAS DE PLATA (MODELO DE DRUDE)

6.1 Introducción

En este capítulo se presentan los espectros calculados de extinción para el composite niobato de litio con nanopartículas de plata estudiando cómo varía la extinción de haces de luz de distinta energía con las características de nuestro material. Para ello, se utilizará el modelo de Drude para la descripción de la función dieléctrica de las nanopartículas de plata, que tiene en cuenta el tamaño de las nanopartículas a través del coeficiente de amortiguamiento. Se usarán las ecuaciones de Sellmeier para la descripción de la constante dieléctrica del niobato de litio y la ecuación de Maxwell-Garnett para la función dieléctrica del composite, formado por nanopartículas de plata y niobato de litio.

Para analizar la dependencia de la extinción de la luz con las propiedades del material, se van a tomar tres parámetros, en torno a los cuales realizar el estudio: la función dieléctrica del niobato de litio (medio aislante), el radio de las nanopartículas de plata y el factor de llenado, que se define como la razón entre el volumen total ocupado por las nanopartículas de plata y el volumen total del material.

Como lo que se quiere es determinar cómo afecta a la extinción, la variación de cada uno de estos parámetros, se realizarán tres casos, uno por cada parámetro del material, en los que se mantendrán dos de ellos fijos y uno se variará gradualmente, así se podrá observar la variación de los valores de la extinción en función de la energía.



En total, para cada parámetro que queremos analizar tomaremos ocho valores, obteniendo así ocho curvas de “Extinción-Energía”, que nos darán una idea de cómo afecta a la extinción la modificación de cada uno de estos parámetros.

Una vez obtenidas todas las gráficas de “Extinción-Energía” se analizarán las ocho curvas de cada caso en conjunto, para ver la evolución al variar el parámetro correspondiente atendiendo a tres indicadores: posición de la banda de resonancia del plasmón, intensidad de la banda (máximo valor de la extinción) y la anchura de la banda de resonancia del plasmón o FWHM (Full Width at Height Maximun).

6.2 Dependencia de los espectros de extinción del composite con la constante dieléctrica del niobato de litio

Como se ha indicado anteriormente, para analizar cada uno de los tres casos, se va a fijar dos de los parámetros del material y el restante se va a variar de forma gradual. En este caso vamos a mantener fijo el valor del radio de las nanopartículas de plata, al que llamaremos “R” y le daremos un valor de $R = 8 \text{ nm}$, y el valor del factor de llenado “f” al que daremos un valor de $f = 0.1$.

Por otro lado, el valor de la función dieléctrica se irá variando poco a poco, desde $\epsilon = 5.08$ a $\epsilon = 7.36$, obteniendo así las ocho gráficas en las que se verá como varía la extinción con respecto a la constante dieléctrica del niobato de litio.

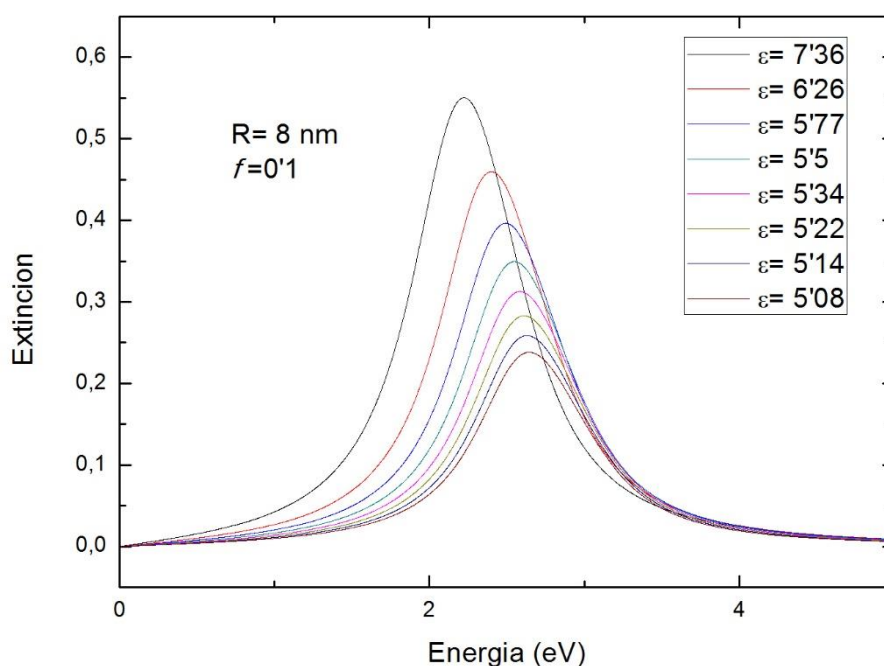


Fig. 6.1 Extinción en función de la energía para $R = 8 \text{ nm}$, $f = 0.1$ y diferentes constantes dieléctricas del niobato de litio (**Fuente:** Propia)

El resultado son ocho curvas “Extinción-Energía” similares. La extinción del composite está caracterizada por la banda situada en torno a [2,2 – 2,6] eV, correspondiente a la resonancia de los plasmones de plata.

Para discutir con más detalle la extinción, se va a proceder a analizar los tres indicadores anteriormente nombrados.

Posición de la resonancia del plasmón: a continuación se dispone de una gráfica donde se representa la posición del pico en relación al valor de la función dieléctrica.

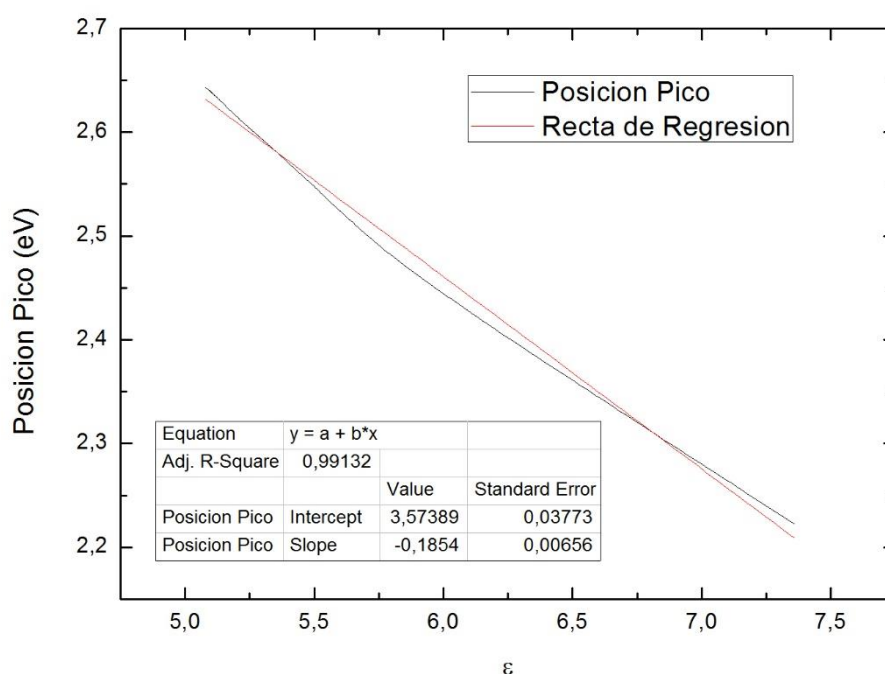


Fig. 6.2 Posición del pico en función de la función dieléctrica del niobato de litio junto a la recta de regresión de la gráfica (**Fuente: Propia**).

Se observa una progresión prácticamente lineal en la posición del pico en la que al aumentar el valor de la constante dieléctrica del niobato de litio la posición del pico se desplaza al rojo (energías menores). Este comportamiento es similar al observado en nanopartículas de oro para la curva de absorción óptica^[5].

Como se ha mencionado, la variación de la posición del pico con respecto a la función dieléctrica guarda una relación aproximadamente lineal, por lo que el mejor ajuste es:

$$Y = -0'185 X + 3'574$$

donde “y” es la posición del pico y x es el valor de “ε”, obteniéndose un valor de 2'64366 eV para ε = 5'08 y un valor de 2'22305 eV para ε = 7'36.

Intensidad de la banda: a continuación se muestra una gráfica que representa la intensidad en función del valor de la función dieléctrica.

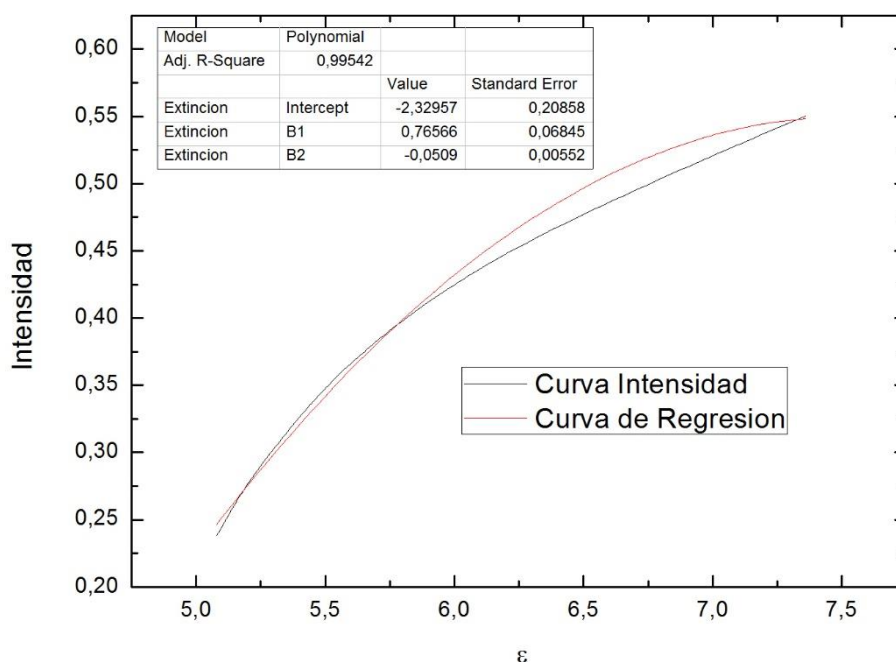


Fig. 6.3 Intensidad en función de la función dieléctrica del niobato de litio junto a la curva de regresión correspondiente (**Fuente:** Propia).

En la gráfica se muestra cómo según se incrementa el valor de la función dieléctrica del niobato de litio también aumenta la intensidad del máximo de extinción producida. Además, se observa que este aumento en la intensidad no varía de forma lineal con el valor de “ ϵ ”, y tras probar varios ajustes, se ha determinado la curva que mejor se ajusta, cuya ecuación es:

$$Y = -2'33 + 0'766 X - 0'051 X^2$$

Por último, mencionar que en el rango estudiado, la intensidad es 0'55042 para $\epsilon = 7'36$ y 0'23823 para $\epsilon = 5'08$.

FWMH de la resonancia del plasmón: para investigar la evolución del FWMH en función del valor de la función dieléctrica se dispone de la gráfica siguiente.

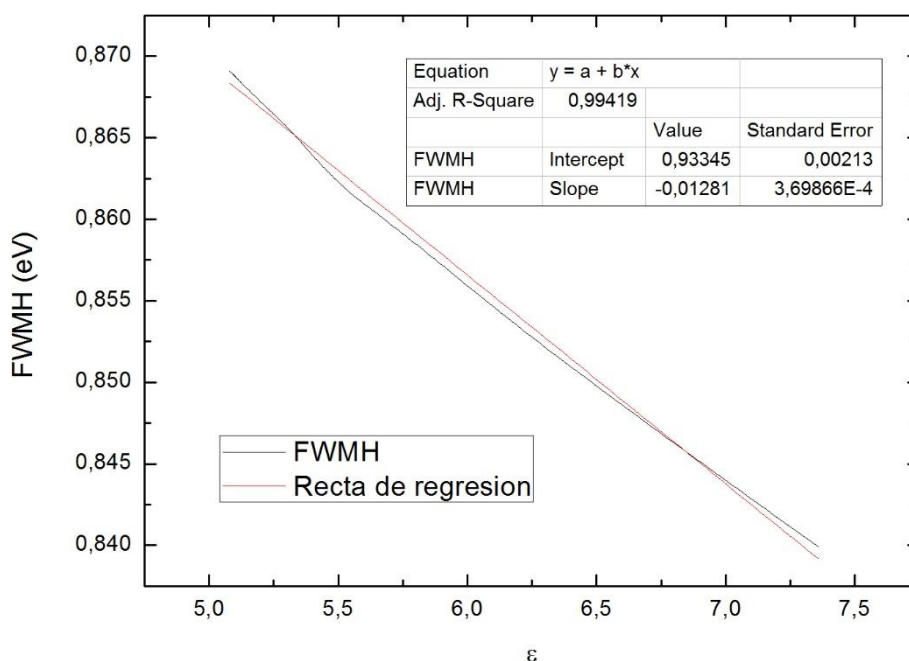


Fig. 6.4 Anchura de la resonancia (FWMH) en función del valor de la constante dieléctrica del niobato de litio (**Fuente:** Propia).

En la figura 6.4 se observa cómo, de forma muy leve, disminuye el valor de FWHM al ir incrementando la constante dieléctrica del niobato de litio. Este decrecimiento es prácticamente lineal por lo que se ha optado por ajustar la curva mediante una recta, de ecuación:

$$Y = 0,93345 - 0,01281 X$$

En el rango estudiado, se obtiene un valor de FWHM de 0,8691 eV para $\epsilon = 5,08$ y un FWHM de 0,8399 eV para $\epsilon = 7,36$.

6.3 Dependencia de los espectros de extinción del composite con el radio de las nanopartículas de plata

En este apartado analizaremos la evolución de la extinción al ir variando el tamaño de las nanopartículas de plata que se hallan en el seno del niobato de litio. Para realizar este análisis fijaremos el valor de los otros dos parámetros restantes, que en este caso son la función dieléctrica ϵ del niobato de litio con un valor de $\epsilon = 5,34$, y el factor de llenado, con un valor de $f = 0,1$. Por último, el parámetro R irá variando de 10 a 80 nanómetros en intervalos de 10 en 10 nanómetros.

Una vez fijados estos valores procederemos, de forma análoga al caso anterior, a ir calculando los valores de la extinción para cada valor de R , obteniendo de nuevo ocho gráficas de

“Extinción-Energía”, que al igual que en el caso anterior muestran una banda debida a la resonancia de los plasmones de plata en torno a 2,5 eV.

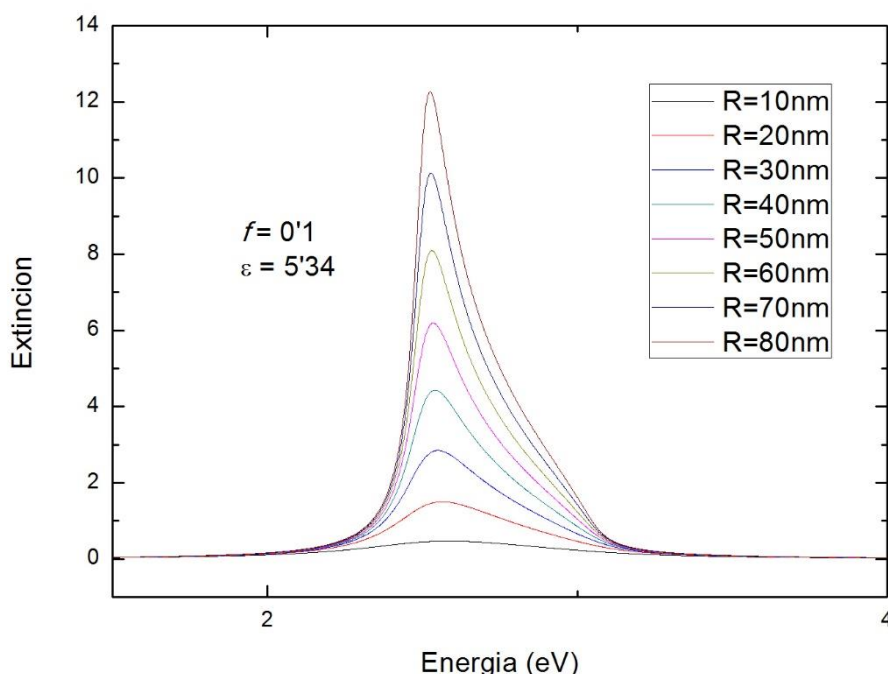


Fig. 6.5 Extinción en función de la energía para $f = 0.1$, $\epsilon = 5.34$ y diferentes radios (**Fuente:** Propia).

Vemos cómo la extinción varía para cada valor de R , obteniéndose que para valores mayores de tamaño, la banda de resonancia del plasmón se aleja del comportamiento lorentziano. Se aprecia un comportamiento similar en el trabajo de Averitt y col.^[25], donde se hace un estudio del crecimiento de core-shell metálicas en función del tiempo de crecimiento de los core-shell (nanopartículas metálicas) y se observa que la banda de la longitud de onda en función del tiempo no tiene comportamiento lorentziano. Se muestra en figura siguiente el comportamiento mencionado. Aparte, en un trabajo futuro se debería analizar y caracterizar con más detalle este comportamiento. Por otro lado, como en el apartado anterior analizaremos la figura 6.5 atendiendo a los tres indicadores considerados.

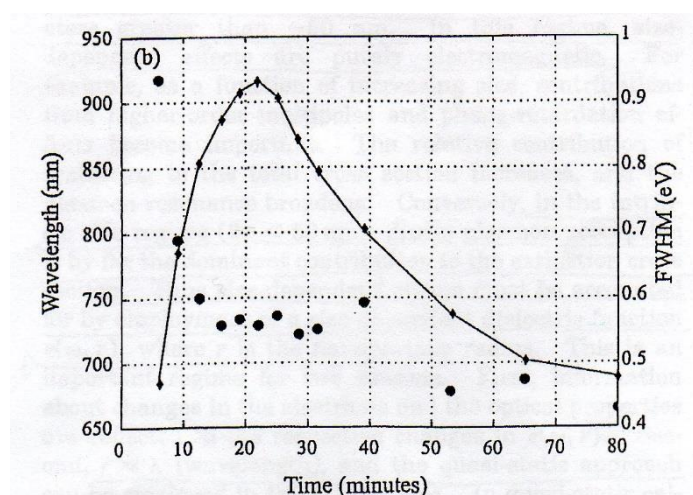


Fig. 6.6 Longitud de onda de la resonancia del plasmón de un nanoshell metálico. Eje izquierdo en función del tiempo de crecimiento (**Fuente:** Ref. 25).

Posición de la banda: a continuación se dispone de la gráfica donde se ha representado la posición del pico en función del radio de las nanopartículas de plata.

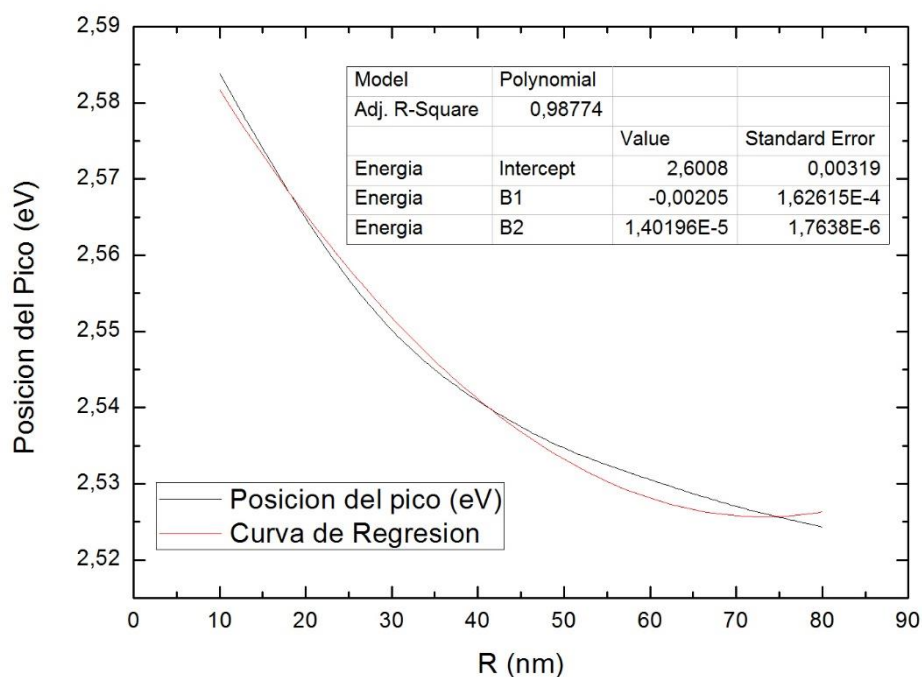


Fig. 6.7 Posición del pico en función del radio de las nanopartículas de plata junto a la curva de regresión correspondiente (**Fuente:** Propia).



Se observa que un aumento del radio de las nanopartículas de plata provoca un desplazamiento al rojo de la banda de resonancia de los plasmones. Esto es análogo a otras referencias en la literatura. Además, esta variación en la posición del pico con el radio no es lineal, sino que tras probar diferentes ajustes se ha determinado que evoluciona aproximadamente según la curva de regresión:

$$Y = 2'6008 - 0'00205X + (1'401 * 10^{-5})X^2$$

Cabe mencionar que la posición del pico es 2,58384 eV para $R = 10 \text{ nm}$, mientras que para $R = 80 \text{ nm}$ es 2,52433 eV.

Los resultados obtenidos presentan similitudes con los correspondientes del estudio de M. A. García^[5] sobre la posición del máximo de absorción en función del radio para partículas de plata en una matriz de sílice.

Intensidad de la banda: la siguiente gráfica muestra la dependencia del máximo de la intensidad de la banda asociada a los plasmones con el radio de las nanopartículas de plata.

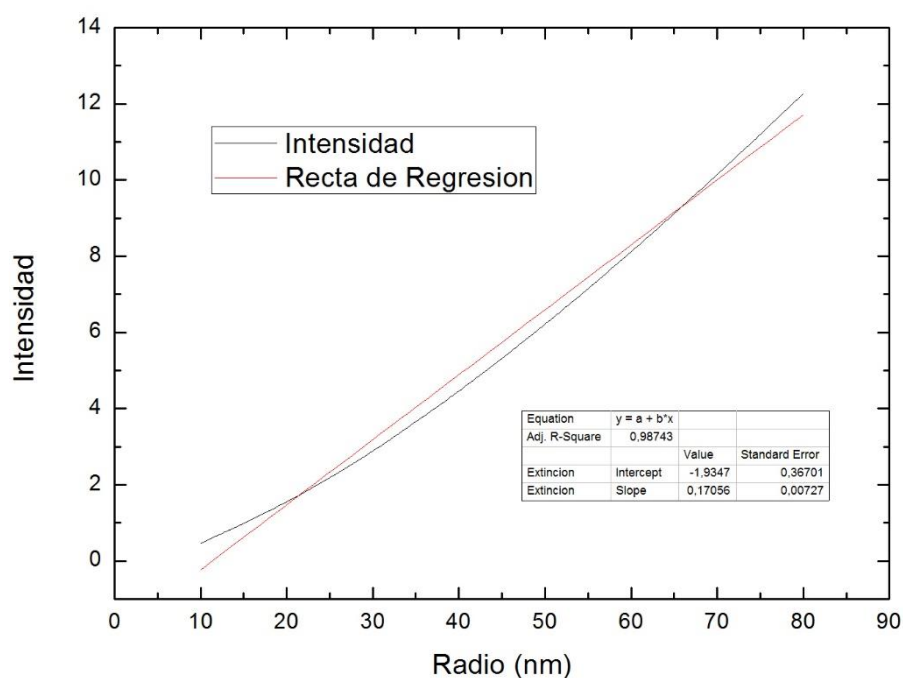


Fig. 6.8 Intensidad de la banda de plasmones en función del radio de las nanopartículas de plata junto a su recta de regresión correspondiente (**Fuente:** Propia).

Al observar la gráfica se aprecia cómo cambia el máximo de intensidad con el tamaño del radio de las nanopartículas de plata. Esta variación es prácticamente lineal y se ajusta de forma bastante aproximada a la recta de regresión que la acompaña, de ecuación:



$$Y = -1'9347 + 0'17056 X$$

En el rango estudiado se alcanza de 12'26674 para $R = 80 \text{ nm}$ y de 0'6785 para $R = 10 \text{ nm}$. En los estudios de M. A. Garcia^[5] se obtiene un comportamiento similar de la intensidad para la curva de absorción en función del tamaño de las nanopartículas de plata.

FWMH de la resonancia del plasmón: la siguiente gráfica muestra la evolución de la anchura de la banda (FWMH) con el tamaño del radio de las nanopartículas de plata.

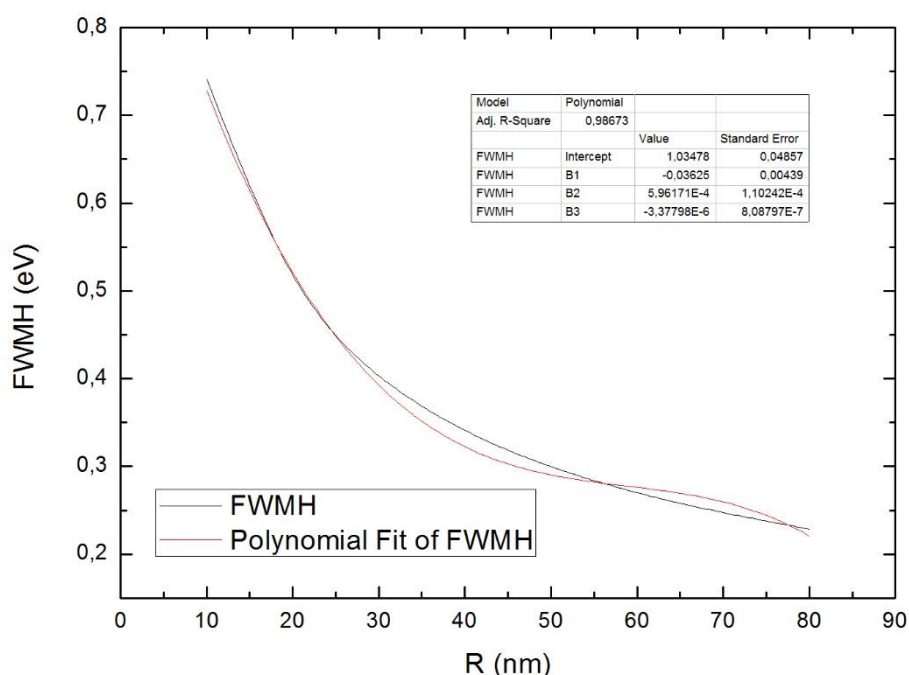


Fig.6.9 FWMH en función del tamaño del radio de las nanopartículas de plata junto a su curva de regresión correspondiente (**Fuente:** Propia).

La gráfica 6.9 muestra que al incrementar el valor del radio de las nanopartículas de plata, la anchura de la banda disminuye. Acompañando a la curva, se representa la curva de regresión que más se ajusta a la evolución del FWMH con respecto al radio, cuya ecuación es:

$$Y = 1'03478 - 0'03625 X + 5'9617 * 10^{-4} X^2 - 3'37799 * 10^{-6} X^{-3}$$

En el rango estudiado se obtiene una anchura de 0,74126 eV para un radio de las nanopartículas de plata de 10 nm, y una anchura de 0'22881 eV para 80 nm.

M. A. Garcia^[5] obtuvo una dependencia similar de la anchura de la banda de plasmones con el tamaño de las nanopartículas de plata.

6.4 Dependencia de los espectros de extinción del composite con el factor de llenado

En este apartado analizaremos la dependencia de la extinción con el factor de llenado del composite. Para ello, como en los dos casos anteriores, fijaremos el valor de los dos parámetros cuya dependencia con la extinción no se va a estudiar, que en este caso son el radio, al cual le daremos un valor de $R = 10 \text{ nm}$, y “ ϵ ”, que le daremos un valor de $\epsilon = 5'34$. Finalmente se darán distintos valores al factor de llenado, que variará entre $f = 0'025$ a $f = 0'2$, en intervalos de $0'025$ en $0'025$.

Una vez fijados estos valores calcularemos los valores de la extinción para cada valor de f , obteniendo de nuevo ocho gráficas de “Extinción-Energía” que como en los casos anteriores muestran la banda de extinción correspondiente a la resonancia de los plasmones de plata situada, aproximadamente, entre 2,3-2,6 eV.

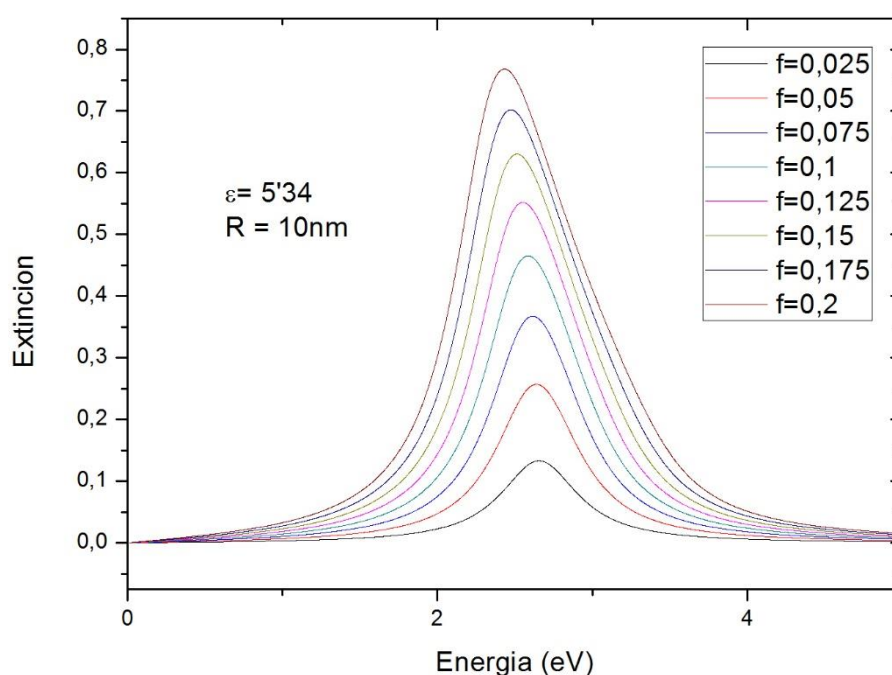


Fig. 6.10 Extinción en función de la energía para $\epsilon = 5'34$, $R = 10 \text{ nm}$ y diferentes factores de llenado (**Fuente:** Propia).

A fin de mostrar de forma más visual la relación de la extinción con la energía a distintos valores del factor de llenado, se ha optado por realizar otra gráfica, en la que el valor del factor de llenado se ha sustituido por la concentración correspondiente de nanopartículas de plata, obteniéndose una gráfica equivalente.

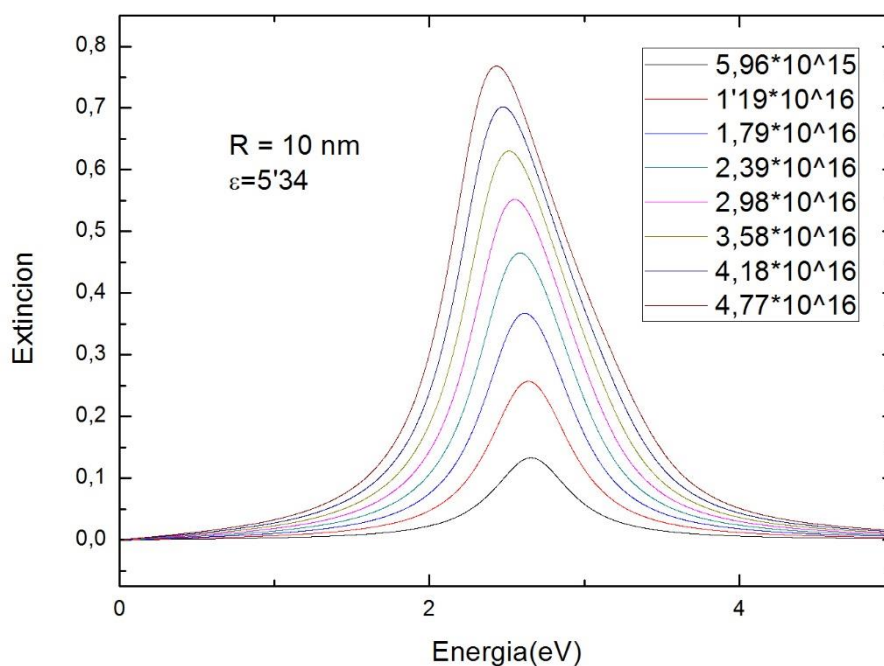


Fig. 6.11 Extinción en función de la Energía con $R = 10 \text{ nm}$, $\epsilon = 5'34$ y distintos valores de concentración de nanopartículas de plata (**Fuente:** Propia).

Para esta conversión se ha utilizado la siguiente expresión:

$$C = \frac{1}{\frac{4\pi}{3}R^3} f \text{ [Partículas /cm}^3\text{]}$$

(Ec.6.1)

donde “ f ” es el factor de llenado, “ R ” es el radio de las nanopartículas de plata en cm y “ C ” la concentración de nanopartículas de plata expresada en nº de Partículas por cm^3 .

De nuevo, para analizar la gráfica vamos a estudiar los tres indicadores que hemos ido analizando en los casos anteriores, y nos basaremos en la figura 6.11, donde las curvas están en función de la concentración de nanopartículas de plata.

Posición de la resonancia del plasmón: a continuación se muestra la gráfica que representa la banda de resonancia de plasmones en función de la concentración.

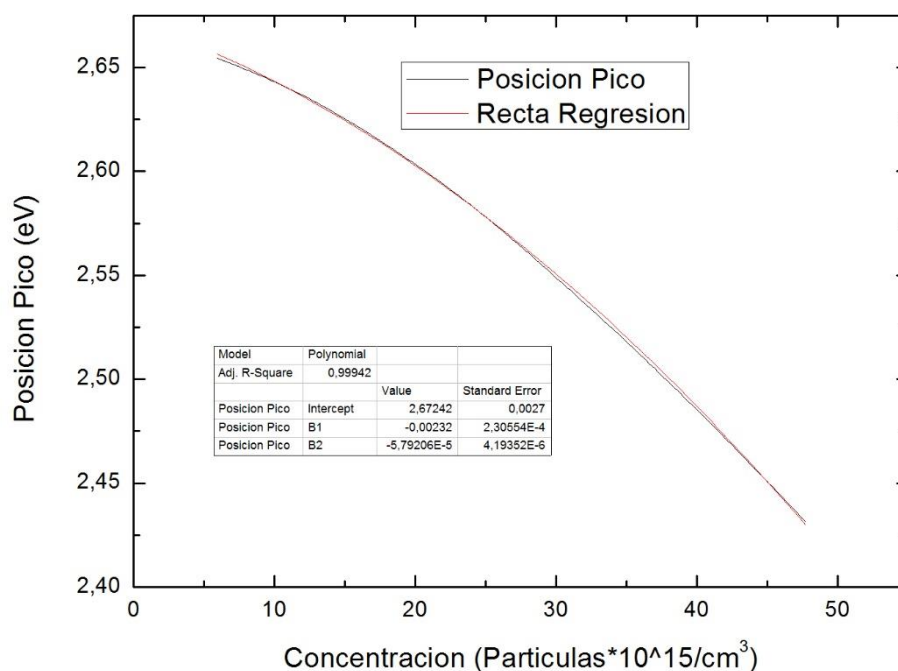


Fig.6.12 Posición del pico en función de la concentración de nanopartículas de plata junto a la curva de regresión correspondiente
(Fuente: Propia).

A partir de la figura 6.12 determinamos que al aumentar la concentración de nanopartículas de plata se produce un desplazamiento al rojo del pico (desplazamiento a menores energías).

Este desplazamiento al rojo con el aumento de la concentración ofrece un buen ajuste según la curva de regresión:

$$Y = 2'67242 - 0'000232 X - 5'79206 * 10^{-5} X^2$$

Por último, mencionar que en el rango estudiado, se obtiene que la posición del pico es 2'65452 eV para una concentración de $5'96 \cdot 10^{15}$ partículas/cm³, mientras que para una concentración de $4'77 \cdot 10^{16}$ partículas/cm³ se tiene un valor de 2'43134 eV.

Intensidad de la banda: a continuación se muestra la gráfica que compara el valor de la intensidad máxima de la banda en función de la concentración de nanopartículas de plata.

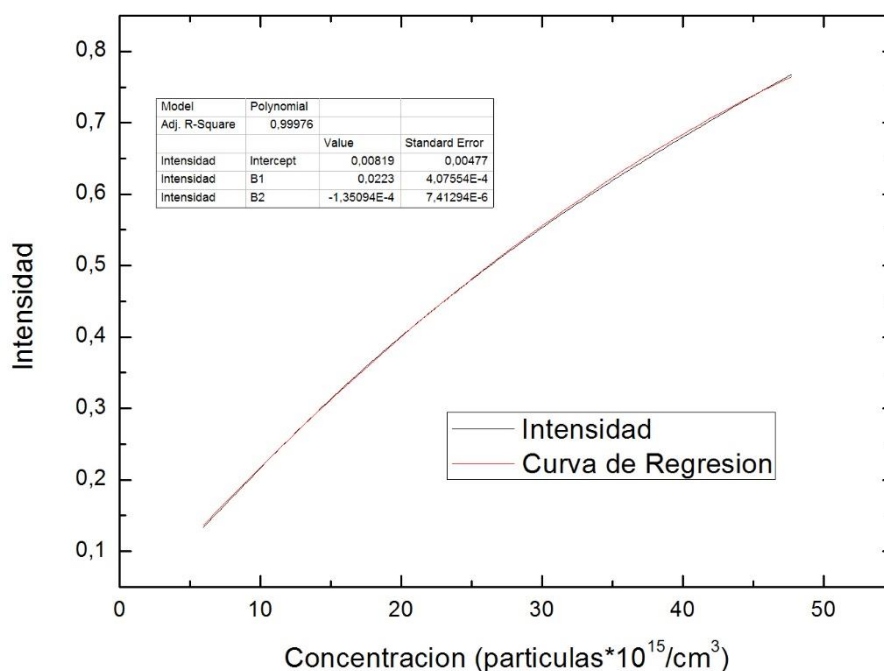


Fig. 6.13 Valor de la intensidad en función de la concentración de nanopartículas de plata junto a la curva de regresión correspondiente (Fuente: Propia).

Se puede observar cómo con el incremento de la concentración de nanopartículas de plata, la intensidad va a tomar valores mayores. Tras probar varios ajustes, se establece que la relación entre la Intensidad de la banda y la concentración viene determinada por la curva:

$$Y = 0'00619 + 0'0223 X - 1'35094 * 10^{-4} X^2$$

En el rango estudiado se tiene una intensidad de 0'76814 para una concentración de $4'77 * 10^{16}$ partículas/cm³, y un valor de 0'13304 para una concentración de $5'96 * 10^{15}$ partículas/cm³.

FWMH de la resonancia del plasmón: la siguiente gráfica muestra la evolución de la amplitud de la banda con la concentración de las nanopartículas de plata.

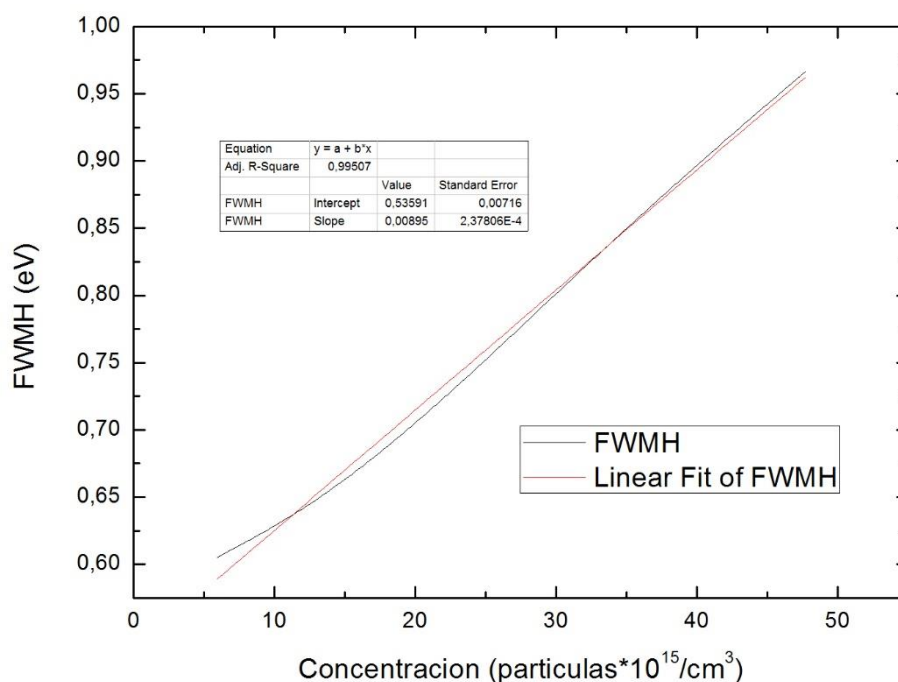


Fig.6.14 FWHM en función de la concentración de nanopartículas de plata junto a su curva de regresión correspondiente (**Fuente:** Propia).

La gráfica 6.14 muestra cómo según se incrementa la concentración de nanopartículas de plata, la anchura de la banda (FWMH) alcanza valores más altos. Además, en la gráfica se muestra la recta de regresión que más se ajusta a la dependencia de FWHM, que es:

$$Y = 0.53591 + 0.00895 X$$

En el rango estudiado de nuestros parámetros se obtiene una anchura de 0,96682 eV para una concentración de $4.77 \cdot 10^{16} \text{ partículas/cm}^3$, y un valor de 0,60527 eV para $5.96 \cdot 10^{15} \text{ partículas/cm}^3$.

6.5 Conclusiones

En este apartado se exponen las conclusiones más importantes sobre las dependencias de la extinción con i) la función dieléctrica del niobato de litio, ii) el radio de las nanopartículas de plata y iii) el factor de llenado dentro del marco del modelo de Drude.



Atendiendo a la función dieléctrica del medio aislante:

Un aumento de la constante dieléctrica del niobato de litio, produce en la banda de resonancia de los plasmones de plata un desplazamiento al rojo, un aumento considerable en el máximo de intensidad y una disminución de la anchura.

Atendiendo al radio de las nanopartículas de plata:

Un aumento del radio de las nanopartículas de plata inmersas en el medio aislante produce un desplazamiento al rojo de la banda de resonancia, además de un drástico aumento en su intensidad máxima y una disminución en su anchura.

Atendiendo al factor de llenado:

Un aumento en la concentración de las nanopartículas de plata en el seno de LiNbO_3 origina en la banda de resonancia de los plasmones un desplazamiento al rojo, un ligero aumento de la intensidad de la banda y un aumento considerable de su anchura.



7 ESPECTROS DE EXTINCIÓN DEL COMPOSITE NIOBATO DE LITIO CON NANOPARTÍCULAS DE PLATA (MODELO DE DRUDE-LORENTZ).

7.1 Introducción

De forma análoga al capítulo anterior, se presentan los espectros calculados de extinción del composite de niobato de litio con nanopartículas de plata y se estudia cómo varía la extinción de haces de luz de distinta energía, con las características de nuestro material. Sin embargo, esta vez, para la descripción de la función dieléctrica de las nanopartículas de plata, nos basaremos en el modelo de Drude-Lorentz, donde el término del oscilador tiene en cuenta las transiciones electrónicas interbanda, típicas en los metales nobles. En este modelo se incluye también la dependencia del tamaño de las nanopartículas de plata en el coeficiente de amortiguamiento. Para la descripción de la función dieléctrica del LiNbO_3 se utilizarán las ecuaciones de Sellmeier y para la descripción de la respuesta dieléctrica del composite se usará la teoría efectiva de Maxwell-Garnett.

De nuevo, para analizar la dependencia de la extinción de la luz con las propiedades del material, se van a tomar los mismos tres parámetros en torno a los cuales realizar nuestro estudio, la constante dieléctrica del niobato de litio, el radio de las nanopartículas de plata y el factor de llenado.

El estudio será de nuevo el mismo, y se realizará de la misma forma que en el capítulo anterior. Se estudiará la dependencia de la extinción con cada uno de los tres parámetros del composite a diferentes energías y se obtendrán de nuevo, por cada parámetro ocho curvas de “Extinción-Energía” en las que se podrá observar la evolución de la curva al modificar cada uno de los mismos.

Finalmente, se analizarán las ocho curvas de cada caso en conjunto atendiendo a la posición de las bandas, sus intensidades y sus anchuras, con la diferencia de que en el modelo de Drude-Lorentz al incluir el término del oscilador se tendrá una nueva banda asociada a estas transiciones.

Como la banda asociada a la resonancia de los plasmones de plata tiene un comportamiento muy similar a la hallada en el capítulo anterior, solo analizaremos las características de la banda producida por las transiciones electrónicas interbanda.

7.2 Dependencia de los espectros de extinción del composite con la función dieléctrica del niobato de litio.

Para facilitar la comparación de las gráficas entre ambos modelos (Drude y Drude-Lorentz), se han tomado los mismos valores que en el apartado homólogo del capítulo anterior, es decir, $R = 8 \text{ nm}$, $f = 0.1$ y ε variable entre 5.08 y 7.36.

Se obtendrán ocho gráficas en las que se mostrará la evolución de la extinción ante diferentes constantes dieléctricas ε del medio aislante.

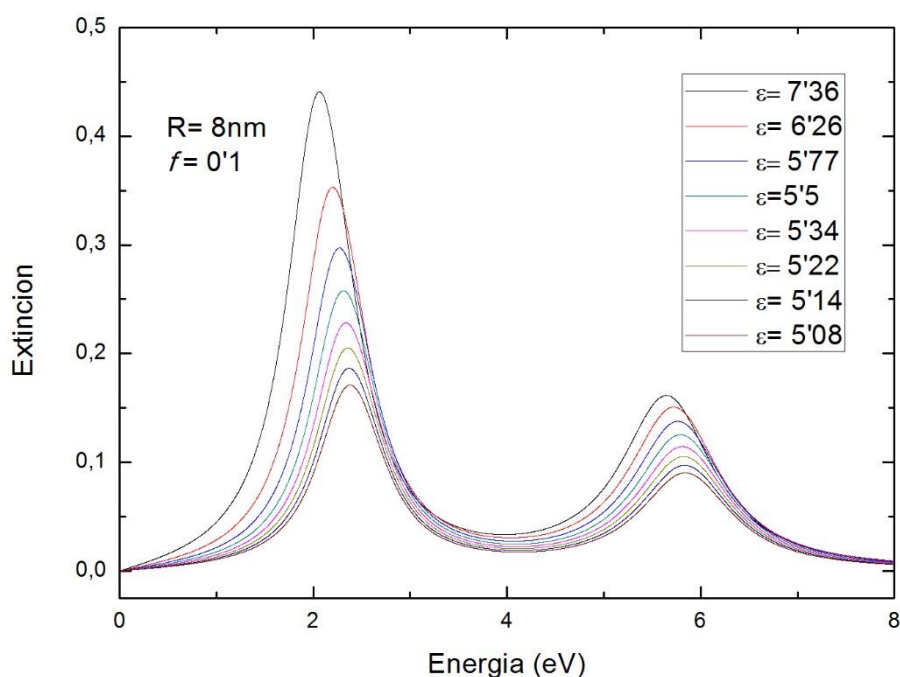


Fig. 7.1 Extinción en función de la energía para $R = 8 \text{ nm}$, $f = 0.1$ y distintos valores de la constante dieléctrica del niobato de litio (**Fuente:** Propia).

Como se había mencionado anteriormente, en la gráfica se observa la particularidad, con respecto a la hallada mediante el modelo de Drude, de presentar dos bandas, una debida a la resonancia de los plasmones de plata localizada aproximadamente a los 2,3- 2-5 eV y una segunda asociada a las transiciones electrónicas interbanda próxima a 5,8 eV, similarmente obtenido en otros trabajos^[5].

A continuación, se analiza la banda correspondiente a las transiciones electrónicas interbanda:

Posición de las transiciones interbanda: se muestra la gráfica con la evolución de la posición de la banda con el valor de ϵ .

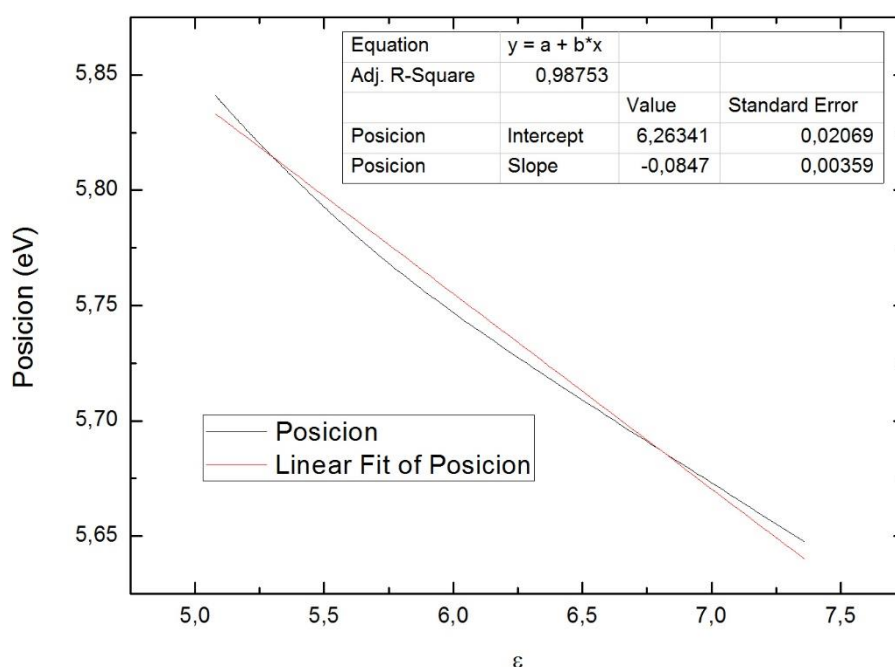


Fig.7.2 Posición de las transiciones interbanda en función de la constante dieléctrica con su curva de ajuste correspondiente (**Fuente:** Propia).

En la figura 7.2 se observa cómo con el aumento de la constante dieléctrica del medio aislante se produce un desplazamiento al rojo de la banda.

En el rango estudiado, se obtiene que para $\epsilon = 5,08$ la posición de la banda es 5,84093 eV, mientras que para $\epsilon = 7,36$ la posición de la banda está en 5,64751 eV.

Para el ajuste de la curva se ha optado por uno del tipo lineal, de ecuación:

$$Y = 6,2634 - 0,0847 X$$

Intensidad de la Banda: se muestra la relación entre la intensidad de la banda y la constante dieléctrica en la gráfica siguiente.

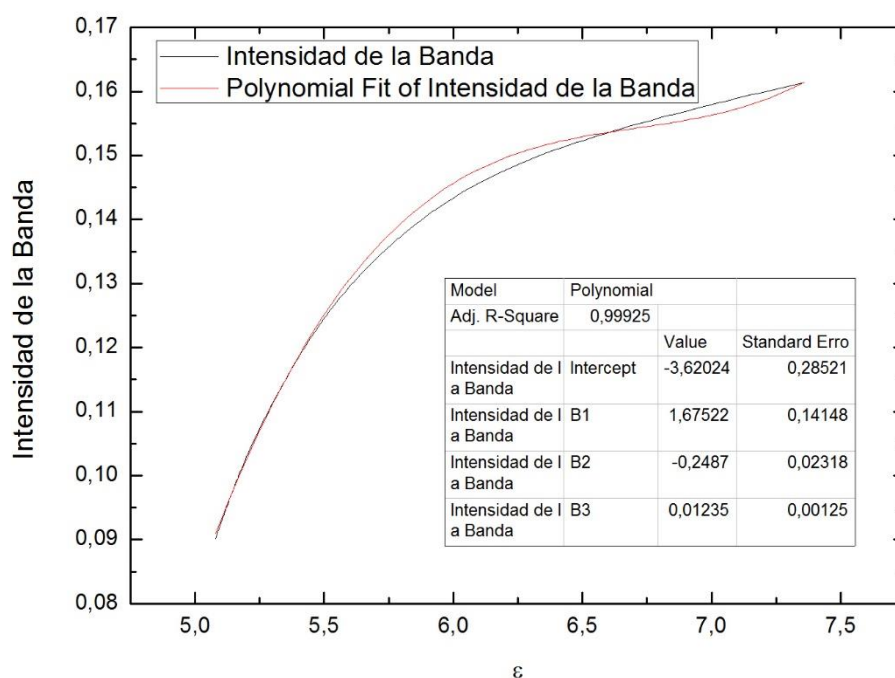


Fig.7.3 Intensidad de la banda en función de la constante dieléctrica con su curva de ajuste correspondiente (**Fuente:** Propia).

Según se aumenta el valor de la constante dieléctrica del aislante, crece la intensidad de la banda de las transiciones interbanda, obteniéndose una intensidad de 0'16146 cuando $\epsilon = 7'36$ y de 0'09021 para $\epsilon = 5'08$.

Tras probar distintos ajustes para determinar la dependencia de la intensidad, se ha optado por una curva de tercer grado, de ecuación:

$$Y = -3'62 + 1'675 X - 0'2487 X^2 + 0'01235 X^3$$

FWMH de las transiciones interbanda: la siguiente gráfica muestra la variación del FWMH con el valor de la constante dieléctrica.

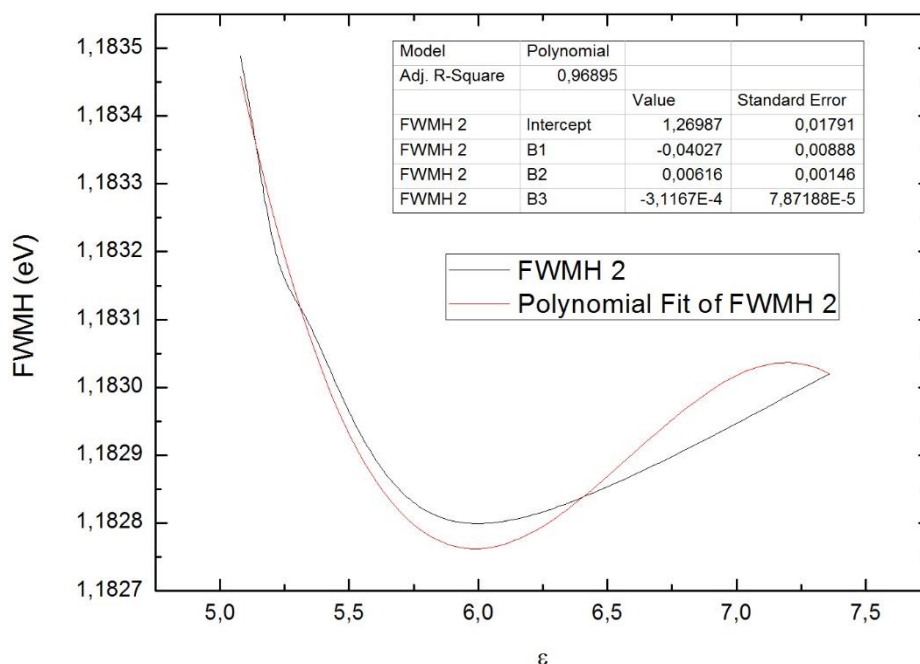


Fig. 7.4 FWHM de la banda en función de la constante dieléctrica del aislante con su recta de ajuste correspondiente (**Fuente:** Propia).

Se observa una disminución de la anchura de banda con el aumento de la constante dieléctrica hasta que en $\epsilon = 6$ cambia la tendencia y la anchura de la banda pasa a aumentar con el aumento de ϵ .

En el rango estudiado se obtiene una anchura de banda de 1,18349 eV para $\epsilon = 5,5$, mientras que la anchura es 1,18279 eV para $\epsilon = 5,77$.

7.3 Dependencia de los espectros de extinción del composite con el radio de las nanopartículas de plata.

De igual forma que en el apartado anterior, se ha optado, para facilitar la comparación de las gráficas entre ambos modelos (Drude y Drude-Lorentz), por tomar los mismos valores que en el apartado homólogo del capítulo anterior, es decir, $\epsilon = 5'34$, $f = 0'1$ y R variable entre 10 y 80 nm tomando intervalos de 10 en 10 nm.

Se obtendrán ocho gráficas en las que se mostrará la evolución de la extinción ante diferentes radios R de las nanopartículas de plata.

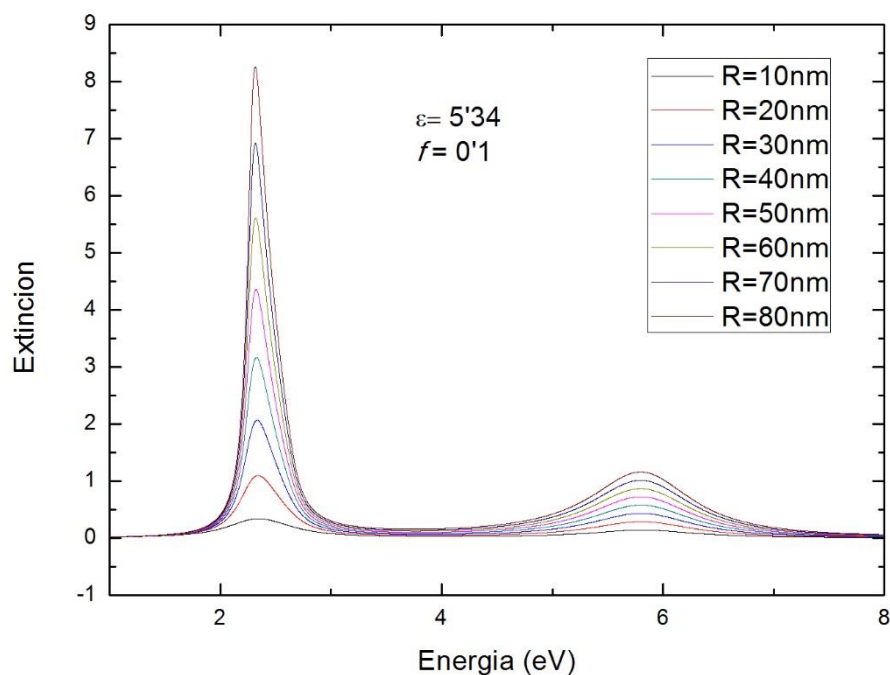


Fig. 7.5 Extinción en función de la energía para $\epsilon = 5'34$, $f = 0'1$ y distintos valores de radio de las nanopartículas de plata (**Fuente:** Propia).

Como es habitual en el modelo de Drude-Lorentz, se aprecian las dos bandas, una asociada a la banda de resonancia de los plasmones de la plata localizada aproximadamente en 2,3 eV y otra debida a las transiciones electrónicas interbanda en torno a los 5,8 eV.

A continuación, se analiza la banda correspondiente a las transiciones electrónica interbanda atendiendo a los parámetros habituales.

Posición de las transiciones interbanda: se muestra en la figura siguiente la posición del pico en función del tamaño del radio de las nanopartículas.

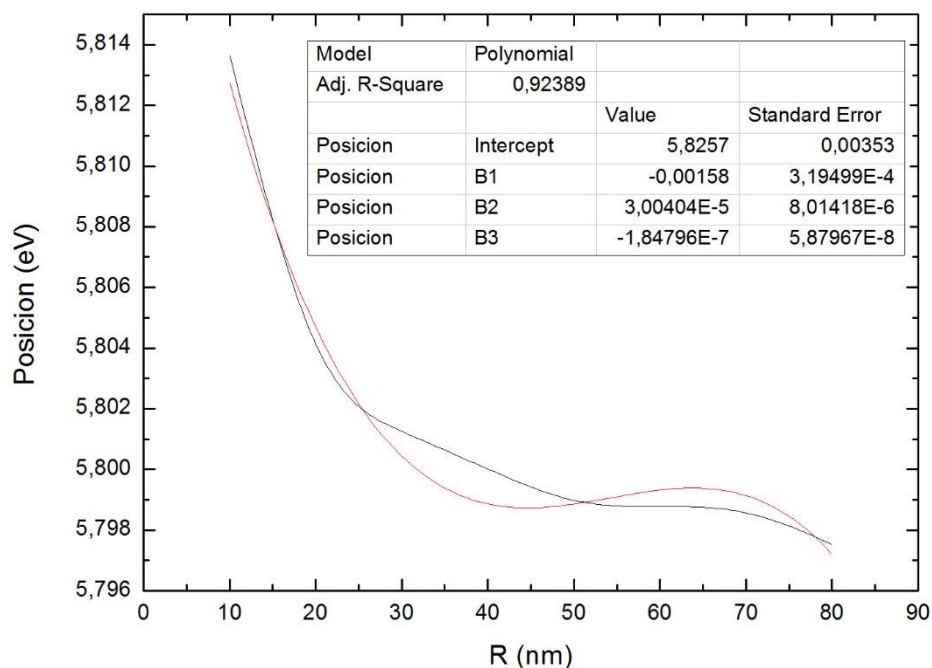


Fig. 7.6 Posición de las transiciones interbanda en función del radio de las nanopartículas de plata con sus correspondientes rectas de ajuste
(Fuente: Propia).

Con el aumento del radio de las nanopartículas de plata se produce un desplazamiento al rojo de la banda correspondiente a las transiciones interbanda. La posición de esta banda es 5,81365 eV para $R = 10 \text{ nm}$ y de 5,79753 eV para $R = 80 \text{ nm}$.

Tras probar diversos ajustes, se ha optado por una curva de tercer grado, de ecuación:

$$Y = 5,8257 - 0,00158 X + 3,004 \cdot 10^{-5} X^2 - 1,84 \cdot 10^{-7} X^3$$

Intensidad de la banda: la gráfica dispuesta a continuación relaciona el valor de la intensidad máxima de la extinción con el tamaño del radio de las nanopartículas de plata

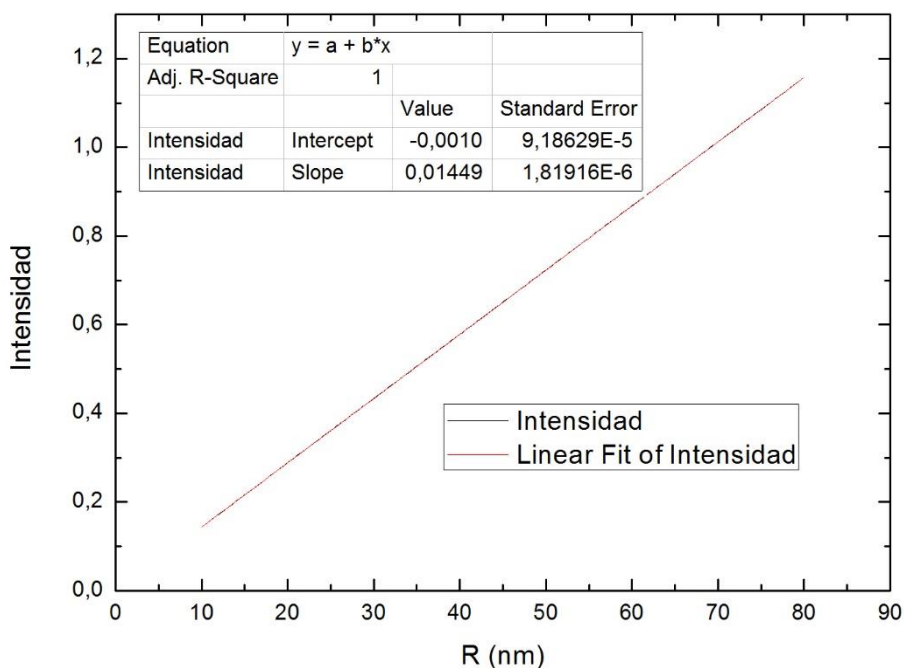


Fig. 7.7 Intensidad de la banda en función del radio de las nanopartículas de plata y su curva de regresión (**Fuente:** Propia).

Se observa una dependencia prácticamente lineal (los errores de la recta de regresión son prácticamente nulos) entre la intensidad y el radio.

En el rango estudiado se tiene que la intensidad de la banda es 1,15767 eV para $R = 80 \text{ nm}$ y 0,14359 eV para $R = 10 \text{ nm}$.

Se ha optado por una curva de regresión lineal, ya que era la que mejor se ajustaba a los valores dados, de ecuación:

$$Y = -0,001 + 0,01449 X$$

FWMH de las transiciones interbanda: a continuación se muestra la gráfica que compara el FWMH de las transiciones interbanda con cada valor del radio.

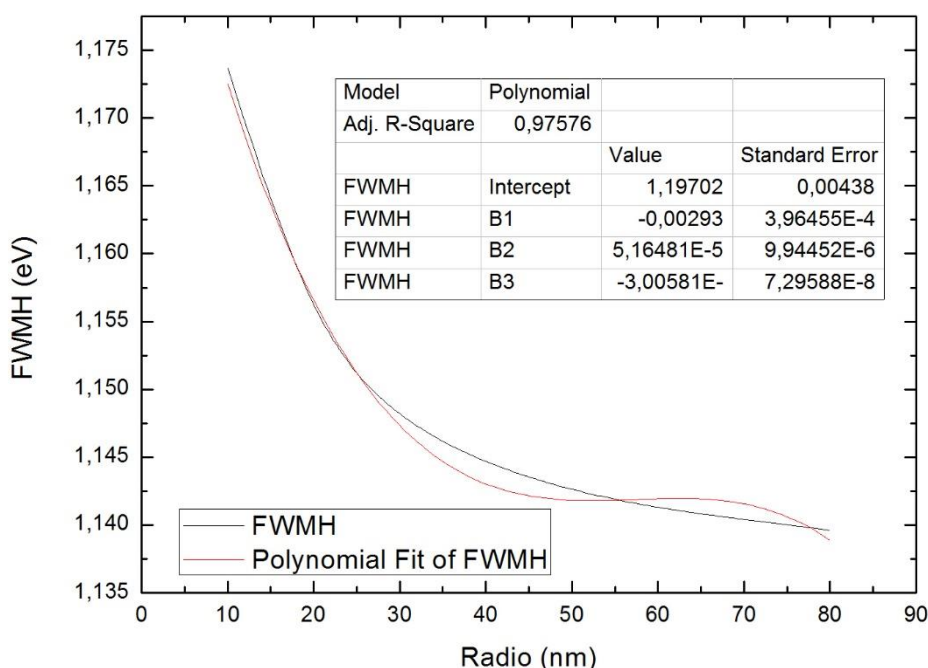


Fig. 7.8 Dependencia del FWHM de las transiciones interbanda con el radio de las nanopartículas de plata y la curva de ajuste correspondiente (**Fuente: Propia**).

Tal y como se muestra en la Fig. 7.8, un aumento del radio produce una disminución en la anchura de banda, obteniéndose un valor de 1,17368 eV para nanopartículas de radio 10 nm y de 1,13962 eV cuando el radio de las nanopartículas es igual a 80 nm.

Se han probado distintos ajustes hasta llegar a aquel que más se adaptaba a los valores de la gráfica. De esta forma, se ha obtenido una curva de ajuste de tercer grado, de ecuación:

$$Y = 1'197 - 0'0293 X + 5'16 * 10^{-5} X^2 + 3'006 * 10^{-6} X^3$$

7.4 Dependencia de los espectros de extinción con el factor de llenado

Como en los apartados anteriores, para facilitar la comparación de las gráficas entre ambos modelos (Drude y Drude-Lorentz), se han tomado los mismos valores que en el apartado homólogo del capítulo anterior, es decir, $\epsilon = 5'34$, $R = 10$ nm y un factor de llenado variable entre 0'025 y 0'2.

Se obtienen ocho gráficas, que se compararan entre sí, para determinar la relación existente entre la extinción y el valor del factor de llenado.

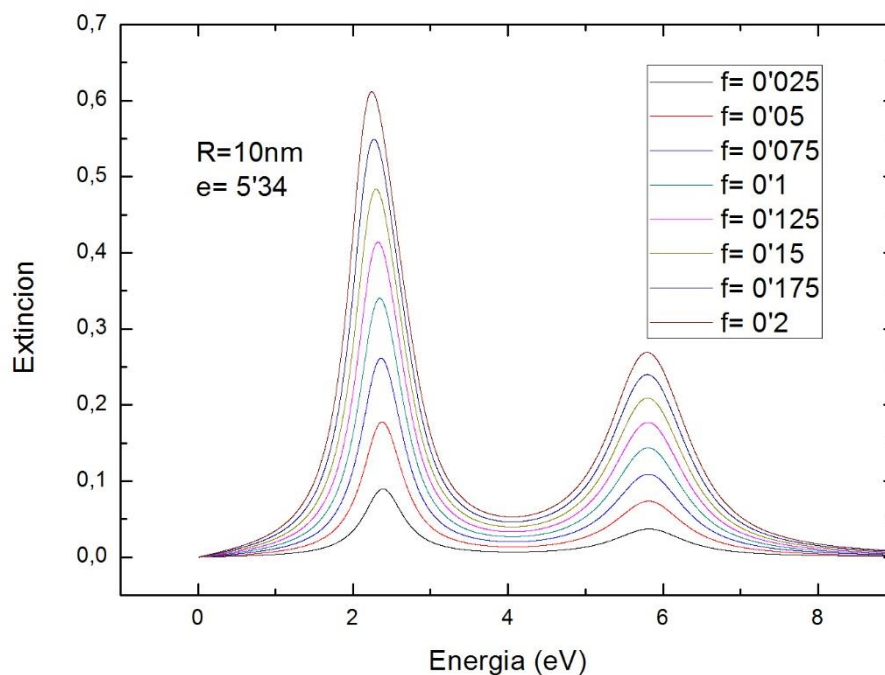


Fig.7.9 Extinción en función de la energía para $e=5'34$, $R=10\text{nm}$ y distintos valores del factor de llenado (**Fuente:** Propia).

De igual manera que en el modelo de Drude, a fin de mostrar de forma más visual la relación de la extinción con la energía a distintos valores del factor de llenado, se ha optado por realizar otra gráfica, en la que el valor del factor de llenado se ha sustituido por la concentración correspondiente de la concentración de las nanopartículas de plata.

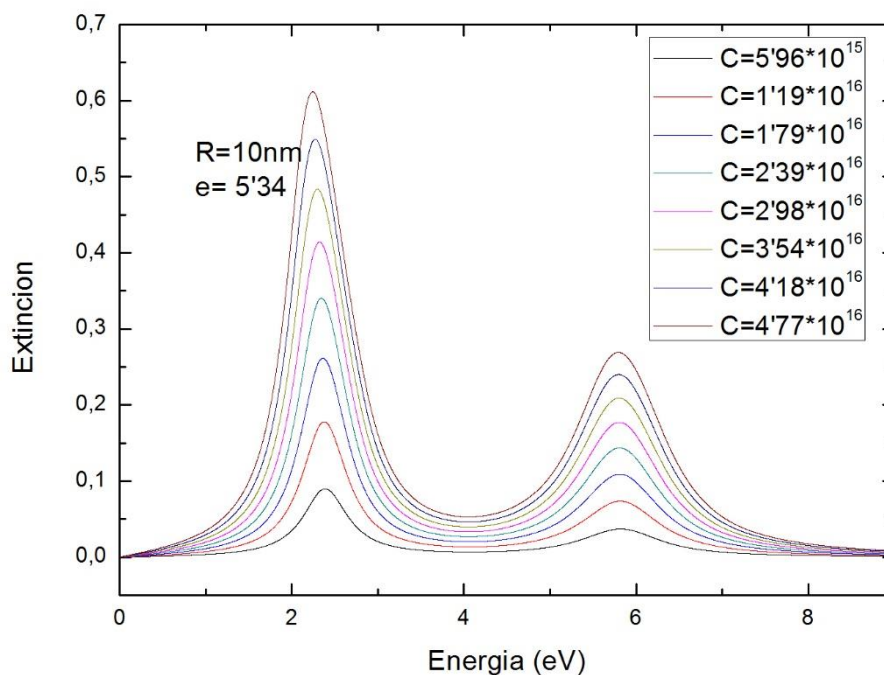


Fig.7.10 Extinción en función de la energía para $e=5.34$, $R=10\text{nm}$ y distintos valores de la concentración de nanopartículas de plata
(Fuente: Propia).

Recordemos que la relación entre concentración y el factor de llenado viene dada por la ecuación 6.1 del capítulo anterior:

$$C = \frac{1}{\frac{4\pi}{3}R^3} f \text{ [Partículas /cm}^3\text{]} \quad (\text{Ec.7.1})$$

De nuevo, para analizar la figura 7.10, vamos a estudiar los tres indicadores que hemos ido analizando en los casos anteriores.

Posición de la banda de las transiciones interbanda: A continuación, se muestra la gráfica que compara la posición de esta banda con la concentración de nanopartículas de plata.

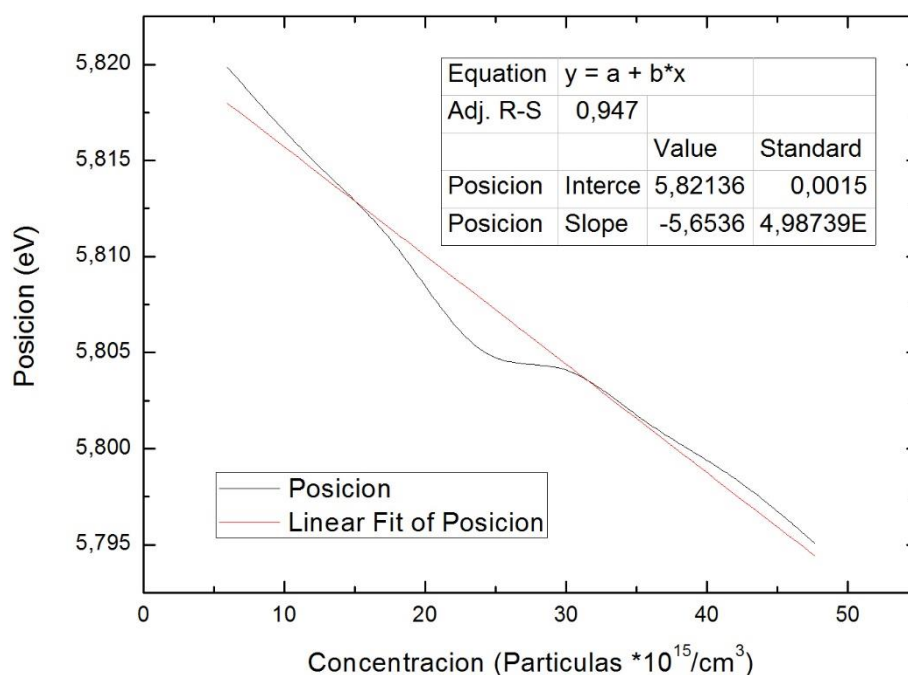


Fig. 7.11 Posición de la banda en relación con la concentración de partículas de plata junto a las recta de ajuste correspondiente (**Fuente:** Propia).

Se produce un desplazamiento al rojo de la banda con el aumento de la concentración de partículas, desplazamiento que se origina con dependencia casi lineal, tal y como se muestra en el ajuste de la gráfica con una curva de primer grado, de ecuación:

$$Y = 5'8213 - 5'6536 X$$

La posición de la banda es 5,81985 eV para una concentración de $5'96 \cdot 10^{15}$ partículas/cm³ y 5,79505 eV para una concentración de $4'77 \cdot 10^{16}$ partículas/cm³.

Intensidad de la banda: a continuación, se estudiará la dependencia de la intensidad con la concentración a partir de la siguiente gráfica.

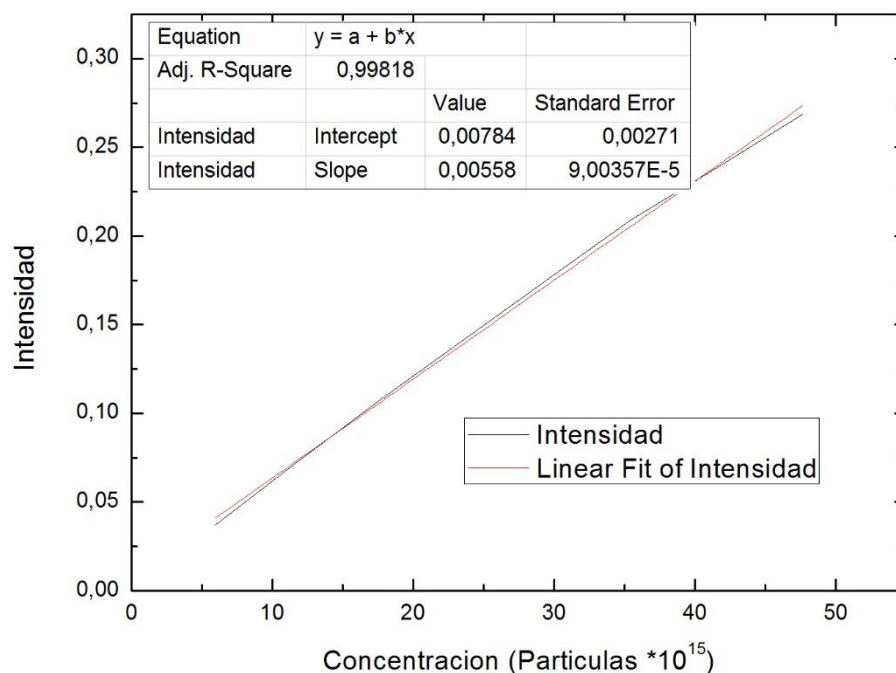


Fig. 7.12 Intensidades máximas de la banda en función de la concentración de partículas de plata con su correspondiente curva de ajuste (**Fuente:** Propia).

Se observa un aumento de la intensidad con el aumento de la concentración de nanopartículas de plata. Este aumento es prácticamente lineal, por lo que se ha optado por un ajuste con una recta, de ecuación:

$$Y = 0'00784 + 0'00558 X$$

El mayor valor de intensidad es 0,26908 y corresponde a una concentración de $4'77 \cdot 10^{16}$ partículas/cm³; por otro lado, el menor valor de la intensidad es 0,03707 y se alcanza a una concentración de $5'96 \cdot 10^{15}$ partículas/cm³.

FWMH: a continuación, se estudia la dependencia del FWMH con la concentración de nanopartículas de plata, para lo cual, nos valemos de la gráfica siguiente:

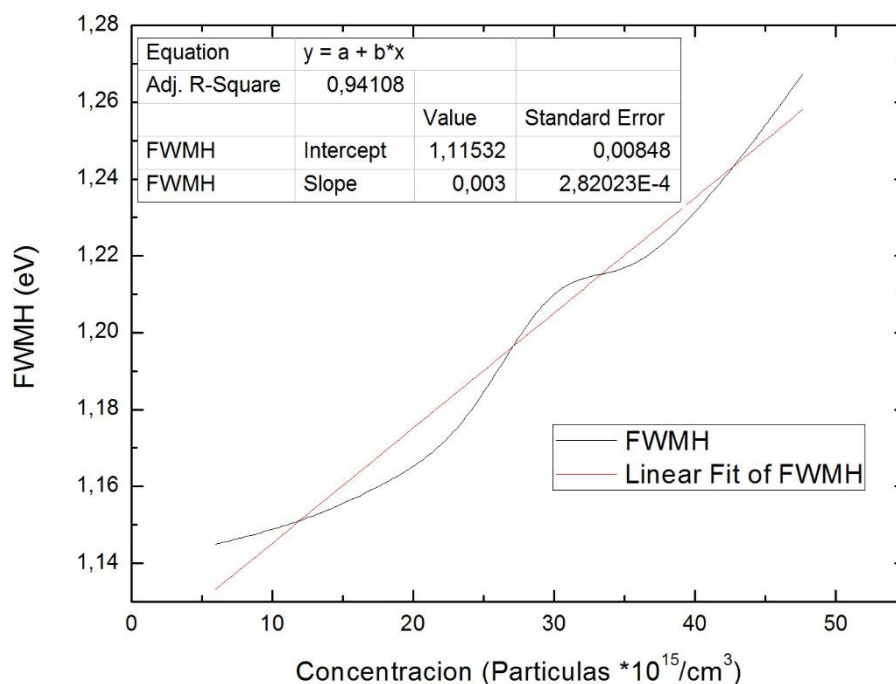


Fig. 7.13 FWHM del pico 1 y 2 en función de la concentración de partículas de plata con sus correspondientes curvas de ajuste (**Fuente:** Propia).

Se produce un incremento en el ancho de banda con el aumento de la concentración de partículas de plata. De nuevo la relación entre el ancho de banda y la concentración tiene un carácter lineal, por lo que el ajuste que mejor se adapta a la gráfica es una recta, de ecuación:

$$Y = 1'115322 + 0'003 X$$

La menor anchura de banda obtenida es 1,145 eV para concentraciones de $5'96 \cdot 10^{15}$ partículas/cm³, mientras que la mayor anchura es 1,26739 eV para concentraciones de $4'77 \cdot 10^{16}$ partículas/cm³.

7.5 Conclusiones

En este apartado, se van a exponer las conclusiones más importantes obtenidas sobre las dependencias de la extinción con: i) la función dieléctrica del niobato de litio, ii) el radio de las nanopartículas de plata y iii) el factor de llenado en el marco del modelo de Drude-Lorentz, donde se comentarán con detalle sólo la banda correspondiente a las transiciones interbanda.



Atendiendo a la función dieléctrica del medio aislante:

Un aumento de la constante dieléctrica del niobato de litio origina tres cambios fundamentales en la banda correspondiente a las transiciones electrónicas interbanda que son: i) un desplazamiento al rojo de la banda, ii) un aumento de la intensidad de la banda y iii) una tendencia irregular en la anchura de la banda caracterizada primero por una disminución con ε hasta un valor de $\varepsilon = 6$ y posteriormente por un aumento

Atendiendo al radio de las nanopartículas de plata:

Un aumento en el radio de las nanopartículas de plata produce tres cambios en la banda debido a las transiciones electrónicas interbanda que son: i) un desplazamiento al rojo de la banda, ii) un ligero aumento de la intensidad y iii) una escasa disminución de la anchura de banda.

Atendiendo a la concentración de nanopartículas de plata:

Un aumento de la concentración de nanopartículas de plata en el composite origina tres modificaciones en la banda: i) un desplazamiento al rojo, ii) un muy ligero aumento de la intensidad y iii) un aumento de la anchura de banda.



8 ESTUDIO DE LA CONDICIÓN DE METAMATERIAL DEL COMPOSITE NIOBATO DE LITIO CON NANOPARTÍCULAS DE PLATA.

8.1 Desarrollo matemático de la condición de metamaterial^[4]

Como se ha mencionado en capítulos anteriores, la condición para que un material sea considerado dentro de la familia de los metamateriales es que tenga un índice negativo de refracción y bajo nivel de pérdidas. Estas dos condiciones se satisfacen cuando la permitividad dieléctrica efectiva del composite sea negativa en su parte real ($\varepsilon'_{ef} < 0$) y aproximadamente cero en su parte imaginaria ($\varepsilon''_{ef} \approx 0$). A continuación, se describe la expresión de la función dieléctrica efectiva:

$$\varepsilon_{ef} = \frac{\varepsilon_e (1 + 2Q)}{1 - fQ} \quad (Ec.8.1)$$

La ecuación 8.1 representa el valor de la función dieléctrica efectiva del composite, donde f es el factor de llenado en el material, ε_e es la función dieléctrica del niobato de litio y Q es otro parámetro complejo dependiente de la frecuencia cuya ecuación es,

$$Q = \frac{\varepsilon_{Ag} - \varepsilon_e}{\varepsilon_{Ag} + 2\varepsilon_e} \quad (Ec.8.2)$$

donde ε_{Ag} es la función dieléctrica, dependiente de la frecuencia, de las nanopartículas de plata.



A partir de la ecuación 8.1 y las condiciones necesarias para que se cumpla la condición de metamaterial citadas con anterioridad ($\varepsilon'_{ef} < 0$; y $\varepsilon''_{ef} \approx 0$), podemos determinar para qué valores de Q se cumple la condición de metamaterial óptico.

Para facilitar la resolución y como Q es un parámetro complejo, se puede representar como una parte real y otra imaginaria,

$$Q = x + yi \quad (Ec.8.3)$$

Introducimos este cambio en la ecuación 8.1 obteniendo,

$$\varepsilon_{ef} = \frac{\varepsilon_e [1 + 2f(x + yi)]}{1 - f(x + yi)} \quad (Ec.8.4)$$

Igualando la ecuación 8.4 a cero vemos para qué valores de “x” e “y” se cumplen las condiciones de metamaterial. Para ello, debemos multiplicar el numerador y el denominador por el conjugado del denominador, obteniendo,

$$\varepsilon_{ef} = \frac{\varepsilon_e [1 + 2f(x + yi)][1 + f(x + yi)]}{[1 - f(x + yi)][1 + f(x + yi)]} = 0 \quad (Ec.8.5)$$

Operando en el numerador, obtenemos la parte real y la imaginaria separadas,

$$[1 + 3fx + 2f^2x^2 - y^2] + [3fy + 4f^2xy]i = 0 \quad (Ec.8.6)$$

Resolviendo la parte imaginaria de la ecuación, obtenemos dos posibles resultados que cumplen la condición $\varepsilon''_{ef} \approx 0$,

$$y = 0 \quad (Ec.8.7)$$

De los dos resultados anteriores, el único que nos permite resolver la ecuación es el primero (y=0).

A continuación, resolvemos la parte real de la ecuación, tomando el primer resultado de la parte imaginaria (y=0), y se obtienen dos posibles resultados que cumplen la condición $\varepsilon'_{ef} < 0$,

$$x_1 = -\frac{1}{2f}$$

(Ec.8.8)

$$x_2 = -\frac{1}{f}$$

(Ec.8.9)

Además, de los dos valores posibles de “x”, tomaremos el correspondiente a la ecuación 8.8, por ser el correspondiente a un tamaño mínimo de radio de las nanopartículas de plata, que cumple la condición de metamaterial para un factor de volumen f determinado y para un rango determinado de frecuencia ω .

8.2 Discusión de la condición de metamaterial^[26]

Partiendo de la ecuación del parámetro Q , tenemos que:

$$Q = f \frac{\varepsilon_{Ag} - \varepsilon_e}{\varepsilon_{Ag} - 2\varepsilon_e}$$

(Ec.8.10)

Basándonos en la ecuación 8.10 y, considerando los resultados obtenidos para la solución numérica de Q' (ecuación 8.8) y Q'' (ecuación 8.7), se muestra, a que niveles de energía se cumple la condición de metamaterial.

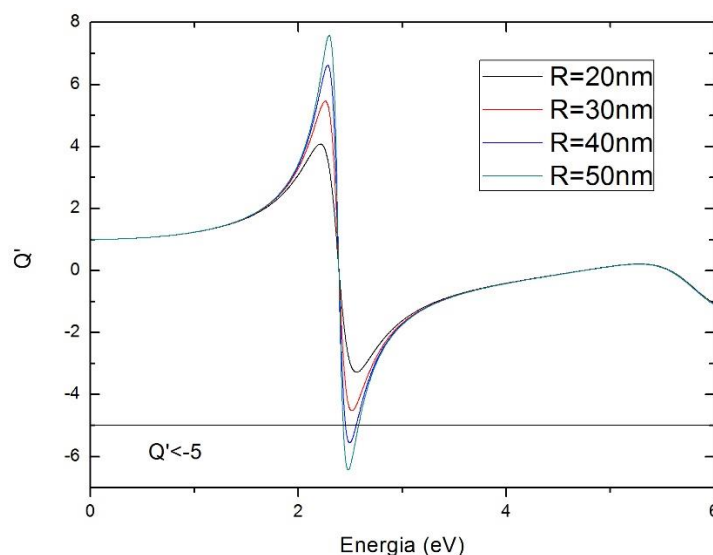


Fig 8.1 Parte real del término Q en función de la energía para $f=0.1$ y diferentes radios (**Fuente:** Propia).

Partiendo de la ecuación 8.8 y 8.7 obtenemos el límite a partir del cual se cumple la condición de metamaterial,

$$Q = -\frac{1}{2f} + 0i$$

(Ec.8.11)

Como se observa en la figura 8.1, para $R = 20 \text{ nm}$ y $R = 30 \text{ nm}$, la condición de metamaterial no se cumple a ningún valor de energía, ya que los valores de Q' obtenidos son superiores a -5. Sin embargo, para $R = 40 \text{ nm}$ y $R = 50 \text{ nm}$ sí que se cumple la condición de metamaterial para energías en torno a los $2'3 \sim 2'4 \text{ eV}$. Se deduce pues, que el valor de Q' disminuye según aumentamos el radio.

A continuación, se muestra la función dieléctrica del composite LiNbO_3 con nanopartículas de plata en función de la energía y para un radio de las nanopartículas de plata de $R = 40 \text{ nm}$ y un factor de llenado $f = 0'1$.

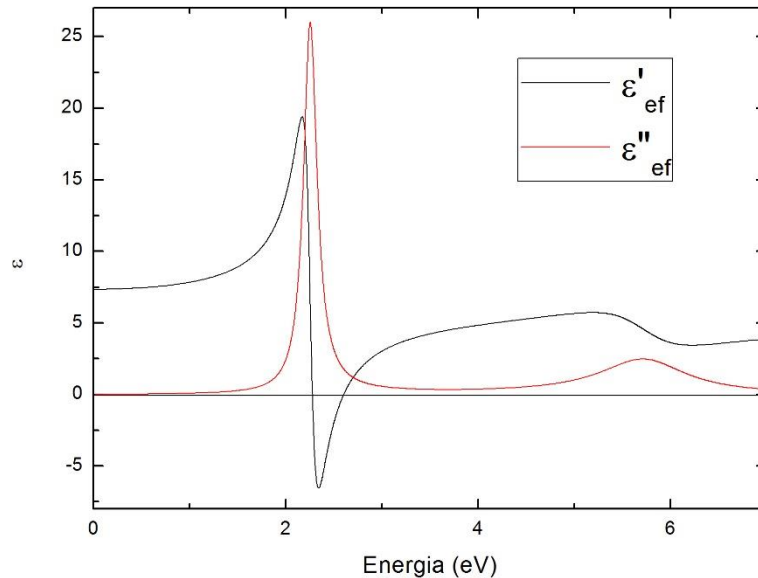


Fig 8.2 Función dieléctrica efectiva del composite LiNbO_3 con Ag NPs en función de la energía (**Fuente:** Propia).

Se observa cómo en torno a los $2'3 \sim 2'4 \text{ eV}$ se podrían cumplir las condiciones de metamaterial, ya que el valor de ϵ'_{ef} es negativo y el valor de ϵ''_{ef} es próximo a cero.

8.3 Conclusiones

Como se esperaba, se obtiene un metamaterial de índice negativo al incluir nanopartículas de plata en una matriz del niobato de litio.

Para el cálculo de la función dieléctrica efectiva del composite LiNbO_3 con nanopartículas de plata, se ha utilizado la teoría efectiva de Maxwell-Garnett. Antes de ello, se ha calculado la



función dieléctrica de las nanopartículas de plata mediante el modelo de Drude-Lorentz para la conducción de los metales, y la función dieléctrica del niobato de litio mediante las ecuaciones de Sellmeier que definen los índices ordinario y extraordinario de refracción en función de la longitud de onda incidente.

Se ha demostrado que en el LiNbO_3 con Ag NPs el índice de refracción negativo se obtiene, para un factor de llenado dado, a partir de determinados tamaños del radio de las NPs y a determinadas energías.



9 CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

El trabajo presentado trata principalmente de determinar la condición para que el niobato de litio con nanopartículas de plata tenga las características de metamaterial óptico. Para determinar si es o no un metamaterial se ha optado por un estudio teórico, en el que se va a determinar para qué parámetros del material y a qué energías de la luz incidente se cumple esta condición.

Como se ha explicado anteriormente en el estudio, los metamateriales, son aquellos materiales que poseen propiedades ópticas y electromagnéticas inusuales, entre las que destaca su índice de refracción negativo. Un índice de refracción negativo conlleva que el composite presente una permitividad dieléctrica efectiva negativa en su parte real y de valor nulo o muy próximo a cero en su parte imaginaria.

Para el cálculo de la permitividad efectiva del composite, primero es necesario hallar la permitividad eléctrica de ambos componentes del composite por separado. En el caso de las nanopartículas de plata se ha calculado la función dieléctrica utilizando los modelos de Drude y de Drude Lorentz para la conducción de electrones, mientras que para la función dieléctrica del niobato de litio utilizamos las ecuaciones de Sellmeier. Una vez obtenidas ambas funciones dieléctricas, se calcula la función dieléctrica efectiva del composite mediante la teoría efectiva de Maxwell-Garnett.

Una vez obtenidas las funciones dieléctricas de cada material y la efectiva del composite, se analizan los espectros de extinción del composite en función de tres parámetros: el factor de llenado (o relación entre el volumen ocupado por las nanopartículas de plata y el volumen total del composite), radio de las nanopartículas y la función dieléctrica del niobato de litio. De los resultados obtenidos podemos sacar las siguientes conclusiones:

- En base al modelo de Drude, la extinción está caracterizada por una única banda, correspondiente a la resonancia del plasmón superficial en torno a 2.3-2.6 eV.



- En base al modelo de Drude-Lorentz, la extinción está caracterizada por dos bandas, una correspondiente a la resonancia del plasmón superficial y otra correspondiente a las transiciones electrónicas interbanda localizadas aproximadamente en 5.8 eV; tal y como se ha obtenido en estudios análogos en la literatura.
- En ambos modelos, se observa cómo la extinción aumenta con el valor de la función dieléctrica del niobato de litio, disminuye con el valor creciente del radio de las nanopartículas y aumenta con el valor del factor de empaquetamiento.

Para finalizar el trabajo, y a modo conclusión, se realiza un estudio de la condición de metamaterial del composite a partir de la ecuación de la permitividad efectiva y de las condiciones que ha de cumplir la misma para que sea un metamaterial óptico. A partir de los resultados obtenidos en este capítulo podemos sacar las siguientes conclusiones:

- El radio de las nanopartículas metálicas tiene un efecto directo sobre la condición de metamaterial. A mayor tamaño del radio, mayor va ser la franja de energía en la que el composite tiene un índice de refracción negativo.
- Para un factor de llenado de 0.1 y diferentes radios de las nanopartículas, la energía del haz de luz incidente, para que se cumpla la condición del material, ha de oscilar entre 2.2 y 2.6 eV.

Es importante mencionar que los datos y conclusiones aquí recogidas, deberán ser de utilidad para futuros trabajos en los que se indague más en la relación entre el coeficiente de extinción y la función dieléctrica efectiva a fin de determinar bajo qué valores de la extinción se cumplirían las condiciones de metamaterial óptico. Otra línea de trabajo futuro sería analizar las curvas no lorentzianas que se han obtenido en las gráficas de los espectros de extinción en función del radio de las nanopartículas, tanto en base al modelo de Drude como en Drude-Lorentz, a fin de describir sus componentes. La última línea de trabajo a seguir partiendo de este trabajo sería un estudio similar teniendo en cuenta los diferentes tamaños de partículas que vamos a tener en nuestro composite, ya que para el trabajo presentado se ha asumido un mismo tamaño para todas las partículas de plata, hipótesis que representa una idealización matemática de los casos reales donde hay una distribución gaussiana de partículas de diferentes tamaños en torno a un tamaño medio.



10 PRESUPUESTO

El presupuesto de este Trabajo Fin de Grado (TFG) se puede desglosar en tres grandes apartados que son: i) material utilizado, ii) horas de trabajo de un futuro ingeniero junior y iii) horas de trabajo y corrección de un profesor senior.

Los programas que se han utilizado en este TFG: i) Mathematica 9.0: programas de cálculo y ii) Orígene 8.0: programa para representaciones gráficas, tienen licencia por parte del Departamento de Física y no ha supuesto coste adicional al TFG.

A continuación, se presenta en una tabla el presupuesto desglosado, en el que se ha seguido un proceso similar al de un diagrama de Gantt.



Concepto		Horas	€/Hora	Total Euros
Material	Ordenador	N/A	N/A	620
	Varios (impresión, papel...)	N/A	N/A	15
	Total	N/A	N/A	635
Profesor doctor	Conceptualización del proyecto	15	50	750
	Corrección de redacción y resultados	25	50	1250
	Total	40	50	2000
Ingeniero Junior	Investigación	75	15	1125
	Cálculo de resultados	75	15	1125
	Redacción del trabajo	150	15	2250
	Total	300	15	4500
Total		340	N/A	7135

Tabla 10.1. Presupuesto desglosado de este TFG (Fuente: Propia).



11 ANEXOS

Anexo A.

Programa para el cálculo de los espectros de extinción según el modelo de Drude.

(*Extinción de niobato de litio puro con NP de Ag. Para Ag utilizamos Drude. Para Niobato de consideramos índice de refracción ordinario y extraordinario según fórmulas de Sellmeier. El composite se trata con Maxwell-Garnett*)

(*Ejemplo lamda de excitación = 500nm = 0.5 micras*)

$$\lambda = 0.5;$$

(*Índice de refracción ordinario, fórmula de Sellmeier*)

$$n_0 = \sqrt{4.9048 + \frac{0.11768}{\lambda^2 - 0.04750} - 0.027169\lambda^2};$$

(*Índice de refracción extraordinario*)

$$n_e = \sqrt{4.5820 + \frac{0.099169}{\lambda^2 - 0.04443} - 0.021195\lambda^2};$$

(*Índice de refracción promedio*)

$$n_{av} = \frac{2n_0 + n_e}{3};$$

(*Función dieléctrica del niobato de litio*)

$$\varepsilon_{niob} = n_{av}^2;$$



(Función dieléctrica de NP de Ag considerado plasmones y damping variable con tamaño (Averitt 1999)*)

(*Constantes que definen la f. dieléctrica de NP de Ag*)

$$\gamma_{bulk} := 169.3755;$$

$$v_F := 1.39 \times 10^8;$$

$$\omega_p := 73960.635;$$

(*El radio esta en cm*)

$$r := 10 \times 10^7;$$

$$A := 1;$$

$$conv1 := 3.3356631 \times 10^{-11};$$

$$\Gamma := \gamma_{bulk} + A v_F conv1 / r;$$

$$\varepsilon_{Ag} := (1.0 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \omega \Gamma i});$$

$$f := 0.025;$$

$$Q := \frac{\varepsilon_{Ag} - \varepsilon_{niob}}{\varepsilon_{Ag} - 2.0 \varepsilon_{niob}};$$

$$\varepsilon_{ef} = \frac{\varepsilon_e (1.0 + 2.0 Q)}{1.0 - f Q};$$

$$Coef1 := \text{Re}[\varepsilon_{ef}];$$

$$Coef2 := \text{Im}[\varepsilon_{ef}];$$

(*Expresión de coef. De absorción según M.A. García*)

$$\alpha = \frac{8.88 \times 10^7}{500.0} \sqrt{-Coef1 + \sqrt{Coef1^2 + Coef2^2}};$$

$$ext := \alpha;$$

$$Table [\{\omega, ext\}, \{\omega, 100, 100000, 10\}];$$

$$Export[ext - f = 0.0225; r = 10; l = 500. dat", Table [\{\omega, ext\}, \{\omega, 100, 100000, 10\}]];$$

Anexo B.

Programa para el cálculo de los espectros de extinción según el modelo de Drude-Lorentz.

(*Extinción de niobato de litio puro con NP de Ag. Para Ag utilizamos Drude-Lorentz. Para Niobato de consideramos índice de refracción ordinario y extraordinario según fórmulas de Sellmeier. El composite se trata con Maxwell-Garnett*)

(*Ejemplo lamda de excitación = 500nm = 0.5 micras*)

$$\lambda := 0.5;$$



(*Índice de refracción ordinario, fórmula de Sellmeier*)

$$n_0 := \sqrt{4.9048 + \frac{0.11768}{\lambda^2 - 0.04750} - 0.027169\lambda^2};$$

(*Índice de refracción extraordinario*)

$$n_e := \sqrt{4.5820 + \frac{0.099169}{\lambda^2 - 0.04443} - 0.021195\lambda^2};$$

(*Índice de refracción promedio*)

$$n_{av} := \frac{2n_0 + n_e}{3};$$

$$\varepsilon_{niob} := n_{av}^2;$$

(Función dieléctrica de NP de Ag considerado plasmones, damping variable con tamaño y transiciones electrónicas interbanda (Averitt 1999)*)

(*Constantes que definen la f. dieléctrica de NP de Ag*)

$$\gamma_{bulk} := 169.3755;$$

$$v_F := 1.39 \times 10^8;$$

$$\omega_p := 73960.635;$$

(*El radio esta en cm*)

$$r := 10 \times 10^7;$$

$$A := 1;$$

$$conv1 := 3.3356631 \times 10^{-11};$$

$$\Gamma := \gamma_{bulk} + Av_F conv1/r;$$

$$g := 2.2;$$

$$\omega_L := 42505.185;$$

$$b := 9194.67;$$

$$\varepsilon_{Ag} := (1.0 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \omega \Gamma i} + \frac{g \omega_L^2}{\omega_L^2 - \omega^2 - b \omega i});$$

$$f := 0.1;$$

$$Q := \frac{\varepsilon_{Ag} - \varepsilon_{niob}}{\varepsilon_{Ag} + 2.0 \varepsilon_{niob}};$$

$$\varepsilon_{ef} := \frac{\varepsilon_{niob}(1 + 2fQ)}{1 - fQ};$$

$$Coef1 := Re[\varepsilon_{ef}];$$

$$Coef2 := Im[\varepsilon_{ef}];$$

(*Expresión de coef. De absorción según M.A. García*)



$$\alpha = \frac{8.88 \times 10^7}{500.0} \sqrt{-Coef1 + \sqrt{Coef1^2 + Coef2^2}};$$

$$ext := \alpha;$$

$$Table [\{\omega, ext\}, \{\omega, 100, 100000, 10\}];$$

$$Export[ext.lo - f = 0.0225; r = 10; l = 500.dat, Table [\{\omega, ext\}, \{\omega, 100, 100000, 10\}]];$$

Anexo C.

Programa para el cálculo de la condición de Metamaterial

(*Extinción de niobato de litio puro con NP de Ag. Para Ag utilizamos Drude-Lorentz. Para Niobato de consideramos índice de refracción ordinario y extraordinario según fórmulas de Sellmeier. El composite se trata con Maxwell-Garnett*)

(*Ejemplo lamda de excitación = 500nm = 0.5 micras*)

$$\lambda := 0.5;$$

(*Índice de refracción ordinario, fórmula de Sellmeier*)

$$n_0 := \sqrt{4.9048 + \frac{0.11768}{\lambda^2 - 0.04750} - 0.027169\lambda^2};$$

(*Índice de refracción extraordinario*)

$$n_e := \sqrt{4.5820 + \frac{0.099169}{\lambda^2 - 0.04443} - 0.021195\lambda^2};$$

(*Índice de refracción promedio*)

$$n_{av} := \frac{2n_0 + n_e}{3};$$

$$\varepsilon_{niob} := n_{av}^2;$$

(Función dieléctrica de NP de Ag considerado plasmones, damping variable con tamaño y transiciones electrónicas interbanda (Averitt 1999)*)

(*Constantes que definen la f. dieléctrica de NP de Ag*)

$$\gamma_{bulk} := 169.3755;$$

$$v_F := 1.39 \times 10^8;$$

$$\omega_p := 73960.635;$$

(*El radio esta en cm*)

$$r := 10 \times 10^7;$$

$$A := 1;$$

$$conv1 := 3.3356631 \times 10^{-11};$$



```

 $\Gamma := \gamma_{bulk} + Av_F conv1/r;$ 
 $g := 2.2;$ 
 $\omega_L := 42505.185;$ 
 $b := 9194.67;$ 
 $\varepsilon_{Ag} := (1.0 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \omega_L \Gamma i} + \frac{g \omega_L^2}{\omega_L^2 - \omega^2 - b \omega i});$ 
 $f := 0.1;$ 
 $Q := \frac{\varepsilon_{Ag} - \varepsilon_{niob}}{\varepsilon_{Ag} + 2.0 \varepsilon_{niob}};$ 
 $Coef1 := Re[Q];$ 
 $Table [\{\omega, Coef1\}, \{\omega, 100, 100000, 10\}];$ 
 $Export[dis.met.f = 0.1.r = 10.dat", Table [\{\omega, Coef1\}, \{\omega, 100, 100000, 10\}]];$ 

```

Anexo D.

Programa para el cálculo de la permitividad dieléctrica efectiva del niobato de litio con nanopartículas de plata según el modelo de Drude.

(*Función dieléctrica de NP de Ag considerado plasmones y damping variable con tamaño (Averitt 1999)*)

(*Constantes que definen la f. dieléctrica de NP de Ag*)

```

 $\gamma_{bulk} := 169.3755;$ 
 $v_F := 1.39 \times 10^8;$ 
 $\omega_p := 73960.635;$ 
(*El radio esta en cm*)
 $r := 10 \times 10^7;$ 
 $A := 1;$ 
 $conv1 := 3.3356631 \times 10^{-11};$ 
 $\Gamma := \gamma_{bulk} + Av_F conv1/r;$ 
 $\varepsilon_{Ag} := (1.0 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \omega_L \Gamma i});$ 
 $Coef1 := Re[\varepsilon_{Ag}];$ 
 $Coef2 := Im[\varepsilon_{Ag}];$ 
 $Table [\{\omega, Coef1\}, \{\omega, 100, 100000, 10\}];$ 
 $Table [\{\omega, Coef2\}, \{\omega, 100, 100000, 10\}];$ 

```



```
Export[fun.dielec.real.drude.dat",Table [{ω,Coef1},{ω,100,100000,10}]];
Export[fun.dielec.img.drude.dat",Table [{ω,Coef2},{ω,100,100000,10}]];
```

Anexo E.

Programa para el cálculo de la permitividad dieléctrica efectiva del niobato de litio con nanopartículas de plata según el modelo de Drude-Lorentz.

(Función dieléctrica de NP de Ag considerado plasmones, damping variable con tamaño y transiciones electrónicas interbanda (Averitt 1999)*)

(*Constantes que definen la f. dieléctrica de NP de Ag*)

```
γbulk := 169.3755;
```

```
vF := 1.39x108;
```

```
ωp := 73960.635;
```

(*El radio esta en cm*)

```
r:= 10x107;
```

```
A:= 1;
```

```
conv1:= 3.3356631x10-11;
```

```
Γ:= γbulk + AvFconv1/r;
```

```
g:= 2.2;
```

```
ωL := 42505.185;
```

```
b:= 9194.67;
```

$$\varepsilon_{Ag} := (1.0 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \omega \Gamma i} + \frac{g \omega_L^2}{\omega_L^2 - \omega^2 - b \omega i});$$

```
Coef1:= Re[εAg];
```

```
Coef2:= Im[εAg];
```

```
Table [{ω,Coef1},{ω,100,100000,10}];
```

```
Table [{ω,Coef2},{ω,100,100000,10}];
```

```
Export[fun.dielec.real.drude – lorentz.dat",Table [{ω,Coef1},{ω,100,100000,10}]];
```

```
Export[fun.dielec.img.drude – lorentz.dat",Table [{ω,Coef2},{ω,100,100000,10}]];
```



12 BIBLIOGRAFÍA

- 1.- V. G. Veselago. Sov. Phys (1968). Usp. **10**, 509-514
- 2.- J. B. Pendry. Phys. Rev.Lett. (2000). **85**, p.3966-3969.
- 3.- D.R. Smith, J.J. Mock, A.F. Starr, y D. Schurig. Phys. Rev.E (2005). **71**, 036-609.
- 4.- R.M. de la Cruz, C. Kanyinda-Malu y J.E. Muñoz-Santiuste. “Composite LiNbO_3 -Ag nanoparticles dispersión with compesated loss”. Nanocon 2014. (International Conference, Oral presentation).
- 5.- M. A. García. J. Phys.D:Appl. Phys. (2011) **44** 283001 (20pp).
- 6.- M.A. García (Tesis doctoral): “Aplicación de espectroscopías ópticas al estudio de recubrimientos sol-gel y cerámicas tenaces”, Univ. Complutense de Madrid (2003).
- 7.- B.T. Matthias y Remeika, *Phys.Rev* (1949). **76**, 1886.
- 8.- W.H. Zachariasen, *Skr.Norske Vid.-Ada., Oslo, Mat. Naturv.* N°4 (1928).
- 9.- A.A. Ballman, *J. Am. Ceram. Soc.* (1965). **48**,112.
- 10.- S.A. Fedulov,Z.I. Shapiro y P.B. Ladyzhinskii, *Sov.Phys. Crystallogr.* (1965) **10**, 218.
- 11.- A. García Cabañes (Tesis Doctoral), “Defectos Puntuales y efecto fotovoltaico en LiNbO_3 ”, Univ. Complutense de Madrid (1992).
- 12.- H.D. Megaw, *Acta Cryst.* (1968) **A 24**, 583.
- 13.- K. Nassau y H.J. Levinstein, *Appl. Phys. Lett.* (1968). **7**,69.
- 14.- Hutcheson LD, “Integrated Optical Circuits and Components, Design and Applications”. 1° Edición. New York: Marcel Inc (1987).



- 15.- F. Nesprias, (Tesis Doctoral) "Micromecanizado del niobato de litio mediante haces de iones de alta energía con potenciales aplicaciones ópticas" Univ. General San Martín (2011).
- 16.- José L. Jiménez Peñaloza, (Tesis Doctoral) "*Caracterización del modulador electro-óptico APEtm microwave analog intensity con aplicación de transmisión de video compuesto*", Univ. De las Américas Puebla (2005).
- 17.- P. Drude, *Annalen der Physik* **1** (1900), 566 and **3**, 36.soc.
- 18.- N.W. Aschroft y N.D. Mermin: "Solid State Physics", UK (1976).
- 19.- M. D. Thoreson, Z. Liu, U. K. Chettiar, P. Nyga, A. V. Kildishev, V. P. Drachev, M. V. Pack y V. M. Shalaev, *S. Report* (2010) **1**,13.
- 20.- R.D. Averitt, S.L. Westcott and N.J. Halas, *J. Opt. Am. B* (1999) **16**, 1824.
- 21.- V. P. Drachev, U. K. Chettiar, A.V. Kildishev, H.-K. Yuan, W.Cai y V.M. Shalaev, *Optics Express* (2008) **16** (2), 1186.
- 22.- W. Chen, M.D. Thoreson, S. Ishii, A.V. Kildishev y V.M. Shalaev, *Optics Express* (2010) **18** (5), 5124.
- 23.- U. Woggon. "*Optical properties of semiconductor quantum dots*". (1996) Springer.
- 24.- H.C. Van de Hulst, "Light Scattering by Small Particles". (1957).
- 25.- R.M. de la Cruz, C. Kanyinda-Malu y P. Rodríguez, *Physica E* (2012) **44**, 1868.
- 26.- R.M. de la Cruz, C. Kanyinda-Malu y J. Enrique Muñoz-Santiuste, enviado a *Physica E* (en proceso de revisión).

